

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Februar 2002 (28.02.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/16305 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 67/36,
69/76, C07D 275/06, 261/04, C07C 45/67

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/09672

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. August 2001 (21.08.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 41 044.8 22. August 2000 (22.08.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KUDIS, Steffen
[DE/DE]; Spelzenstrasse 10, 68167 Mannheim (DE).

MISSLITZ, Ulf [DE/DE]; Mandelring 74, 67433
Neustadt (DE). BAUMANN, Ernst [DE/DE]; Falken-
strasse 6a, 67373 Dudenhofen (DE). VON DEYN,
Wolfgang [DE/DE]; An der Bleiche 24, 67435 Neustadt
(DE). LANGEMANN, Klaus [DE/DE]; Baunawiesen 6,
34270 Schauenburg (DE).

(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Ludwigsplatz 4,
67059 Ludwigshafen (DE).

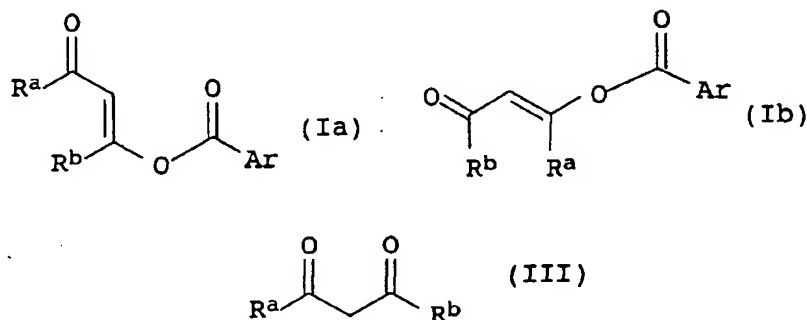
(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,
ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING β KETOENOL ESTERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON β KETOENOLESTERN



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing β ketoenol esters of the general formula (Ia) or (Ib), wherein Ar, R^a and R^b are defined as in claim 1. The inventive method is characterized by reacting an arylhalogenide of the general formula (II) with a 1,3-diketone of the general formula (III) or the tautomers thereof in a carbon monoxide atmosphere in the presence of an alkali and a catalyst that contains at least one transition metal of group VIII of the periodic system.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von β -Ketoenolestern der allgemeinen Formel (Ia) oder (Ib), worin Ar, R^a und R^b die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man ein Arylhalogenid der allgemeinen Formel (II) Ar-Hal mit einem 1,3-Diketon der allgemeinen Formel (III) oder seinen Tautomeren in einer Kohlenmonoxid-Atmosphäre in Gegenwart einer Base und eines Katalysators, der wenigstens ein Übergangsmetall der Gruppe VIII des Periodensystems enthält, umsetzt.



OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

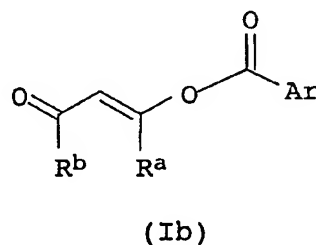
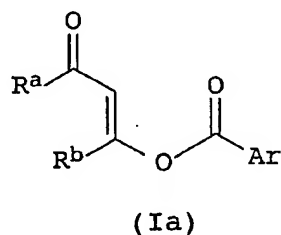
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Verfahren zur Herstellung von β -Ketoenolestern

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von β -Ketoenolestern der allgemeinen Formel Ia und Ib



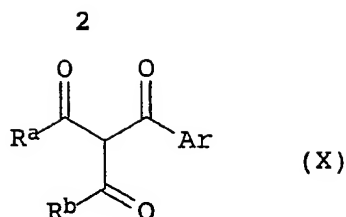
worin

R^a , R^b unabhängig voneinander für C_1 - C_6 -Alkyl oder C_3 - C_8 -Cycloalkyl stehen, oder

R^a und R^b zusammen für C_2 - C_4 -Alkandiyl oder C_5 - C_7 -Cycloalkandiyl stehen, wobei die drei vorgenannten Gruppen substituiert oder unsubstituiert sein können, und/oder einen anellierten 3-, 4-, 5- oder 6-gliedrigen gesättigten Carbocyclus, einen spiro-verküpften 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-gliedrigen gesättigten Carbocyclus, einen spiro-verküpften 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-gliedrigen gesättigten Heterocyclus mit 1 oder 2 Chalkogenatomen, ausgewählt unter Sauerstoff und Schwefel, und/oder eine Carbonyl- oder Thiocarbonylgruppe aufweisen können;

Ar Phenyl oder Pyridyl, die jeweils 1, 2, 3 oder 4 Substituenten aufweisen können, wobei zwei an benachbarte Kohlenstoffatome gebundene Substituenten mit diesen Atomen auch einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Carbocyclus oder einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Heterocyclus bilden können, der 1, 2 oder 3 Heteroatome, ausgewählt unter O, N und S aufweist und der seinerseits substituiert oder unsubstituiert sein kann.

β -Ketoenolester von aromatischen Carbonsäuren, die der oben definierten allgemeinen Formel Ia und Ib gehorchen, sind interessante Vorstufen zur Herstellung von herbizid wirksamen 2-Aroyl-1,3-diketonen der allgemeinen Formel X:

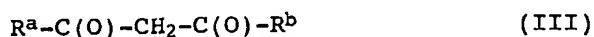


5

in der R^a , R^b und Ar die zuvor genannten Bedeutungen haben.

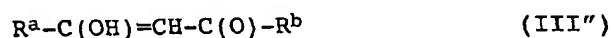
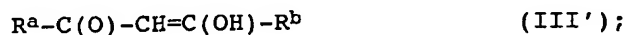
10 Herbizid wirksame 2-Aroyl-1,3-diketone sind beispielsweise aus EP-A 90262, EP-A 135191, EP-A 162166, EP-A 186118, EP-A 186119, EP-A 283261, EP-A 319075, WO 90/05712, WO 94/04524, WO 94/08988, JP 3052862, JP 3120202, WO 96/04182, WO 97/09324, WO 99/03845 und Weed Science, 45, 1997, 601-609 und darin zitierte Literatur be-
15 kennt.

Die Herstellung der 2-Aroyl-1,3-diketone erfolgt in der Regel ausgehend von einer aromatischen Carbonsäure der Formel Ar-COOH oder ihrem Säurechlorid Ar-CO-Cl , die mit einem 1,3-Diketon der
20 Formel III



oder seinen Tautomeren III' bzw. III''

25



30 worin R^a und R^b die zuvor genannten Bedeutungen haben, in Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels, z.B. eines Anhydrids oder eines Carbodiimids, zu β -Ketoenolestern der oben definierten Formel I umgesetzt wird.

35 Die β -Ketoenolester I werden anschliessend mit einer Base und vorzugsweise in Gegenwart einer katalytisch wirksamen Menge einer Cyanidgruppen-enthaltenden Verbindung zu den herbizid wirksamen 2-Aroyl-1,3-diketonen der oben definierten Formel X umgelagert. Auch kann man anstelle der Carbonsäure Ar-COOH ein aktiviertes
40 Arylcarbonsäurederivat, z.B. Carbonsäurehalogenid Ar-COL , worin L ein Halogenatom wie Chlor bedeutet, zur Herstellung von β -Ketoenolestern I einsetzen. Die Umsetzung des Säurehalogenids mit III zu I erfolgt vorzugsweise in Gegenwart einer Base (vgl. den oben genannten Stand der Technik insbesondere EP 283261 und WO 96/05182
45 sowie die darin genannte Literatur).

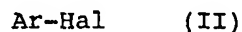
3

Dieses Verfahren hat den Nachteil, dass die aromatischen Carbonsäuren Ar-COOH aufwendig hergestellt werden müssen, beispielsweise aus den besser zugänglichen Arylhalogeniden, z.B. durch sukzessive Überführung in eine metallorganische Verbindung und
5 anschliessende Umsetzung mit CO₂, oder durch Seitenkettenoxidation von Methyl-substituierten Aromaten.

Die Herstellung der Carbonsäuren Ar-COOH ist insbesondere bei Aromaten mit anellierten Heterocyclen nicht unproblematisch. Auch
10 die anschliessende Umsetzung der Arylcarbonsäuren Ar-COOH bzw. ihrer aktivierten Derivate Ar-COL zu den β -Ketoenolestern I lässt sich nicht immer mit zufriedenstellenden Ausbeuten realisieren.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein
15 wirtschaftlicheres Verfahren zur Herstellung von β -Ketoenolestern der allgemeinen Formel I bereitzustellen.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass die Umsetzung von Arylhalogeniden der allgemeinen Formel II
20



worin Ar die zuvor genannten Bedeutungen hat und Hal für ein Halogenatom steht, das ausgewählt ist unter Chlor, Brom und Iod,
25 mit einem 1,3-Diketon der allgemeinen Formel III oder seinen Tautomeren III' oder III" in einer Kohlenmonoxid-Atmosphäre in Gegenwart einer Base und eines Katalysators, der wenigstens ein Übergangsmetall der Gruppe VIII des Periodensystems enthält, in guten Ausbeuten zu den β -Ketoenolestern der oben definierten allgemeinen Formel I führt.
30

Demnach betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von β -Ketoenolestern der eingangs definierten allgemeinen Formel Ia oder Ib, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man ein
35 Arylhalogenid der oben definierten allgemeinen Formel II mit einem 1,3-Diketon der allgemeinen Formel III oder seinen Tautomeren III' oder III" in einer Kohlenmonoxid-Atmosphäre in Gegenwart einer Base und eines Katalysators, der wenigstens ein Übergangsmetall der Gruppe VIII des Periodensystems enthält, umsetzt.

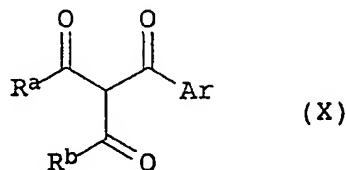
40

Die vorliegende Erfindung betrifft ausserdem ein Verfahren, bei dem man zunächst ein Arylhalogenid der Formel II mit einem 1,3-Diketon der allgemeinen Formel III oder seinen Tautomeren III' oder III" in einer Kohlenmonoxid-Atmosphäre in Gegenwart ei-
45 ner Base und eines Katalysators, der wenigstens ein Übergangsmetall der Gruppe VIII des Periodensystems enthält, zu einem β -Ketoenolestern der eingangs definierten allgemeinen Formel Ia oder

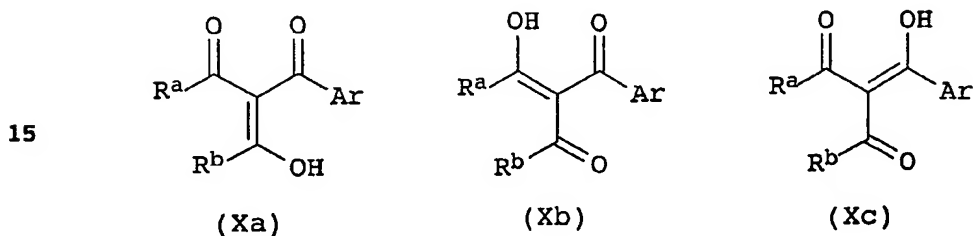
4

Ib umgesetzt und diesen dann durch Behandlung mit einer Base und einer katalytisch aktiven Menge wenigstens einer Cyanid-Verbindung in 2-Aroyl-substituierte 1,3-Diketone der Formel X oder ihre Tautomere Xa, Xb oder Xc

5



10



15

umlagert.

20

Die für die Substituenten R^a , R^b und Ar oder im folgenden als Reste an Phenyl- und Heterocyclyl-Resten genannten organischen Molekülteile stellen Sammelbegriffe für individuelle Aufzählungen der einzelnen Gruppenmitglieder dar. Sämtliche

25 Kohlenwasserstoffketten, also alle Alkyl-, Halogenalkyl-, Alkoxy-, Halogenalkoxy-, Alkylthio-, Halogenalkylthio-, Alkylsulfinyl-, Alkylsulfonyl-, N-Alkylamino-, N,N-Dialkylamino-, Alkylcarbonyl-, Alkoxycarbonyl-, Alkylcarbonyloxy-, Alkylaminocarbonyl-, Dialkylaminocarbonyl-, Alkoxyalkyl-,
 30 Alkoxyiminoalkyl-, Phenylalkyl, Heterocyclylalkyl, Alkenylcarbonyl-, Alkenyloxycarbonyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Halogenalkenyl-, Halogenalkinyl-, Alkenyloxy-, Alkinyloxy, Alkandiyl-, Alkendiyl-, Alkadiendiyl- oder Alkindiyl-Teile können geradkettig oder verzweigt sein. Die Angabe C_n-C_m steht dabei für die Anzahl möglicher Kohlenstoffatome. Sofern nicht anders angegeben, tragen
 35 halogenierte Substituenten vorzugsweise ein bis fünf gleiche oder verschiedene Halogenatome. Die Bedeutung Halogen steht jeweils für Fluor, Chlor, Brom oder Iod.

40 Ferner bedeuten beispielsweise:

— C_1-C_4 -Alkyl sowie die Alkylteile von (Di)- C_1-C_4 -Alkylamino, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, C_1-C_4 -Alkylsulfinyl, C_1-C_4 -Alkylsulfonyl, C_1-C_4 -Alkylcarbonyl, C_1-C_4 -Alkoxycarbonyl,
 45 C_1-C_4 -Alkyloxycarbonyl, C_1-C_4 -Alkylaminocarbonyl, C_1-C_4 -Alkylcarbonylamino, für: z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methyl-

5

ethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl oder 1,1-Dimethylethyl;

- 5 — C₁-C₆-Alkyl, sowie die Alkylteile von (Di)-C₁-C₆-Alkylamino, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, C₁-C₆-Alkyloxycarbonyl, C₁-C₆-Alkylaminocarbonyl, C₁-C₆-Alkylcarbonylamino, für: C₁-C₄-Alkyl, wie voranstehend genannt, sowie z.B. Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl,

10 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl,

15 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl oder 1-Ethyl-3-methylpropyl;
- C₁-C₄-Halogenalkyl sowie die Halogenalkylteile von (Di)-C₁-C₄-Halogenalkylamino, C₁-C₄-Halogenalkoxy,

20 C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkylcarbonyl, C₁-C₄-Halogenalkoxycarbonyl, C₁-C₄-Halogenalkyloxycarbonyl, C₁-C₄-Halogenalkylaminocarbonyl, C₁-C₄-Halogenalkylcarbonylamino: einen C₁-C₄-Alkylrest, wie vorstehend genannt, der

25 partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod substituiert ist, also z.B. Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl, 2-Fluorethyl, 2-Chlorethyl, 2-Bromethyl, 2-Iodethyl,

30 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, Pentafluorethyl, 2-Fluorpropyl, 3-Fluorpropyl, 2,2-Difluorpropyl, 2,3-Difluorpropyl, 2-Chlorpropyl, 3-Chlorpropyl, 2,3-Dichlorpropyl,

35 2-Brompropyl, 3-Brompropyl, 3,3,3-Trifluorpropyl, 3,3,3-Trichlorpropyl, 2,2,3,3,3-Pentafluorpropyl, Heptafluorpropyl, 1-(Fluormethyl)-2-fluorethyl, 1-(Chlormethyl)-2-chlorethyl, 1-(Brommethyl)-2-bromethyl, 4-Fluorbutyl, 4-Chlorbutyl, 4-Brombutyl oder Nonafluorbutyl;

40
- C₁-C₆-Halogenalkyl, sowie die Halogenalkylteile von (Di)-C₁-C₆-Halogenalkylamino, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Halogenalkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₆-Halogenalkylcarbonyl, C₁-C₆-Halogenalkoxycarbonyl, C₁-C₆-Halogenalkyloxycarbonyl, C₁-C₆-Halogenalkylaminocarbonyl, C₁-C₆-Halogenalkylcarbonylamino: C₁-C₄-Halogenalkyl, wie voranstehend genannt, sowie z.B. 5-Fluorpentyl,

45

6

5-Chlorpentyl, 5-Brompentyl, 5-Iodpentyl, Undecafluorpentyl, 6-Fluorhexyl, 6-Chlorhexyl, 6-Bromhexyl, 6-Iodhexyl oder Dodecafluorhexyl;

- 5 - C₁-C₄-Alkoxy: z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, 1-Methylethoxy, Butoxy, 1-Methylpropoxy, 2-Methylpropoxy oder 1,1-Dimethylethoxy;
- 10 - C₁-C₆-Alkoxy: C₁-C₄-Alkoxy, wie voranstehend genannt, sowie z.B. Pentoxy, 1-Methylbutoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 1,1-Dimethylpropoxy, 1,2-Dimethylpropoxy, 2,2-Dimethylpropoxy, 1-Ethylpropoxy, Hexoxy, 1-Methylpentoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 4-Methylpentoxy, 1,1-Dimethylbutoxy, 1,2-Dimethylbutoxy, 1,3-Dimethylbutoxy, 2,2-Dimethylbutoxy, 2,3-Dimethylbutoxy, 3,3-Dimethylbutoxy, 15 1-Ethylbutoxy, 2-Ethylbutoxy, 1,1,2-Trimethylpropoxy, 1,2,2-Trimethylpropoxy, 1-Ethyl-1-methylpropoxy oder 1-Ethyl-2-methylpropoxy;
- 20 - C₁-C₆-Halogenalkoxy: einen C₁-C₆-Alkoxyrest, wie voranstehend genannt, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod substituiert ist;
- 25 - C₁-C₆-Alkylcarbonyl, sowie die Alkylcarbonylreste von C₁-C₆-Alkylcarbonyl-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyloxy, C₁-C₆-Alkylcarbonylamino: einen über eine Carbonylgruppe gebundenen Alkylrest z.B. Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, Propylcarbonyl, 1-Methylethylcarbonyl, Butylcarbonyl, 1-Methylpropylcarbonyl, 2-Methylpropylcarbonyl, 1,1-Dimethyl- 30 ethylcarbonyl;
- C₁-C₄-Alkoxycarbonyl: z.B. Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, 1-Methylethoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, 1-Methylpropoxycarbonyl, 2-Methylpropoxycarbonyl oder 35 1,1-Dimethylethoxycarbonyl;
- C₁-C₆-Alkoxycarbonyl: Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, 1-Methylethoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, 1-Methylpropoxycarbonyl, 2-Methylpropoxycarbonyl oder 1,1-Di- 40 methylethoxycarbonyl, Pentoxycarbonyl, 1-Methylbutoxycarbonyl, 2-Methylbutoxycarbonyl, 3-Methylbutoxycarbonyl, 2,2-Dimethylpropoxycarbonyl, 1-Ethylpropoxycarbonyl, Hexoxycarbonyl, 1,1-Dimethylpropoxycarbonyl, 1,2-Dimethylpropoxycarbonyl, 1-Methylpentoxy- 45 carbonyl, 2-Methylpentoxy carbonyl, 3-Methylpentoxy carbonyl, 4-Methylpentoxy carbonyl, 1,1-Dimethylbutoxycarbonyl, 1,2-Dimethylbutoxycarbonyl,

7

- 1,3-Dimethylbutoxycarbonyl, 2,2-Dimethylbutoxycarbonyl,
 2,3-Dimethylbutoxycarbonyl, 3,3-Dimethylbutoxycarbonyl,
 1-Ethylbutoxycarbonyl, 2-Ethylbutoxycarbonyl,
 1,1,2-Trimethylpropoxycarbonyl,
 5 1,2,2-Trimethylpropoxycarbonyl,
 1-Ethyl-1-methyl-propoxycarbonyl oder
 1-Ethyl-2-methyl-propoxycarbonyl;
- (C₁-C₄-Alkyl)carbonyloxy: Acetyloxy, Ethylcarbonyloxy,
 10 Propylcarbonyloxy, 1-Methylethylcarbonyloxy,
 Butylcarbonyloxy, 1-Methylpropylcarbonyloxy,
 2-Methylpropylcarbonyloxy oder 1,1-Dimethylethylcarbonyloxy;
- C₁-C₆-Hydroxyalkyl: durch ein bis drei OH-Gruppen substituier-
 15 tes C₁-C₆-Alkyl, z.B. Hydroxymethyl, 1-Hydroxyethyl, 2-Hydro-
 xyethyl, 1,2-Bishydroxyethyl, 1-Hydroxypropyl, 2-Hydroxypro-
 pyl, 3-Hydroxypropyl, 4-Hydroxybutyl, 2,2-Dimethyl-3-hydroxy-
 propyl;
- 20 — C₁-C₆-Hydroxyalkoxy: durch ein bis drei OH-Gruppen substi-
 tuiertes C₁-C₆-Alkoxy, z.B. Hydroxymethoxy, 1-Hydroxyethoxy,
 2-Hydroxyethoxy, 1,2-Bishydroxyethoxy, 1-Hydroxypropoxy,
 2-Hydroxypropoxy, 3-Hydroxypropoxy, 4-Hydroxybutoxy, 2,2-Di-
 methyl-3-hydroxypropoxy;
- 25 — Phenyl-C₁-C₆-alkyl: durch einen Phenylrest substituiertes
 C₁-C₆-Alkyl, z.B. Benzyl, 1-Phenylethyl und 2-Phenylethyl,
 wobei der Phenylrest in der angegebenen Weise teilweise oder
 vollständig halogeniert sein kann oder einen bis drei der für
 30 Phenyl oben angegebenen Substituenten aufweisen kann;
 Heterocyclyl-C₁-C₆-alkyl steht dementsprechend für ein durch
 einen Heterocyclylrest substituiertes C₁-C₆-Alkyl;
- C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl: durch C₁-C₆-Alkoxy, wie vorstehend
 35 genannt, substituiertes C₁-C₆-Alkyl, also z.B. Methoxymethyl,
 Ethoxymethyl, Propoxymethyl, (1-Methylethoxy)methyl,
 Butoxymethyl, (1-Methylpropoxy)methyl,
 (2-Methylpropoxy)-methyl, (1,1-Dimethylethoxy)methyl,
 2-(Methoxy)ethyl, 2-(Ethoxy)ethyl, 2-(Propoxy)ethyl,
 40 2-(1-Methylethoxy)ethyl, 2-(Butoxy)ethyl,
 2-(1-Methylpropoxy)ethyl, 2-(2-Methylpropoxy)ethyl,
 2-(1,1-Dimethylethoxy)ethyl, 2-(Methoxy)-propyl,
 2-(Ethoxy)propyl, 2-(Propoxy)propyl,
 2-(1-Methylethoxy)-propyl, 2-(Butoxy)propyl,
 45 2-(1-Methylpropoxy)propyl, 2-(2-Methylpropoxy)propyl,
 2-(1,1-Dimethylethoxy)propyl, 3-(Methoxy)propyl,
 3-(Ethoxy)-propyl, 3-(Propoxy)propyl,

- 3-(1-Methylethoxy)propyl, 3-(Butoxy)propyl,
 3-(1-Methylpropoxy)propyl, 3-(2-Methylpropoxy)propyl,
 3-(1,1-Dimethylethoxy)propyl, 2-(Methoxy)butyl,
 2-(Ethoxy)butyl, 2-(Propoxy)butyl, 2-(1-Methylethoxy)butyl,
 5 2-(Butoxy)butyl, 2-(1-Methylpropoxy)butyl,
 2-(2-Methylpropoxy)butyl, 2-(1,1-Dimethylethoxy)butyl,
 3-(Methoxy)butyl, 3-(Ethoxy)butyl, 3-(Propoxy)butyl,
 3-(1-Methylethoxy)butyl, 3-(Butoxy)butyl,
 3-(1-Methylpropoxy)butyl, 3-(2-Methylpropoxy)butyl,
 10 3-(1,1-Dimethylethoxy)butyl, 4-(Methoxy)butyl,
 4-(Ethoxy)butyl, 4-(Propoxy)butyl, 4-(1-Methylethoxy)butyl,
 4-(Butoxy)butyl, 4-(1-Methylpropoxy)butyl,
 4-(2-Methylpropoxy)butyl oder 4-(1,1-Dimethylethoxy)butyl;
- 15 - Di-(C₁-C₆-alkoxy)methyl: durch zwei C₁-C₆-Alkoxy-Gruppen substituier-
 tes Methyl;
- Di-(C₁-C₆-alkylthio)methyl: durch zwei C₁-C₆-Alkylthio-Gruppen
 substituier-tes Methyl;
- 20 - (C₁-C₆-Alkoxy)(C₁-C₆-alkylthio)methyl: durch eine C₁-C₆-Alko-
 xy-Gruppe und eine C₁-C₆-Alkylthio-Gruppen substituier-tes Me-
 thyl;
- 25 - C₁-C₆-(Halogen)alkylsulfonyl-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-(Halogen)al-
 kylthio-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylamino-C₁-C₆-alkyl, Di-C₁-C₆-Al-
 kylamino-C₁-C₆-alkyl: Durch C₁-C₆-(Halogen)alkylsulfonyl,
 C₁-C₆-(Halogen)alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino bzw. Di-C₁-C₆-Alky-
 lamino substituier-tes C₁-C₆-Alkyl;
- 30 - C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkoxy: durch C₁-C₆-Alkoxy, wie vorstehend
 genannt, substituier-tes C₁-C₆-Alkoxy, also z.B. für
 Methoxymethoxy, Ethoxymethoxy, Propoxymethoxy,
 (1-Methylethoxy)methoxy, Butoxymethoxy,
 35 (1-Methylpropoxy)methoxy, (2-Methylpropoxy)methoxy,
 (1,1-Dimethylethoxy)methoxy, 2-(Methoxy)ethoxy,
 2-(Ethoxy)ethoxy, 2-(Propoxy)ethoxy,
 2-(1-Methylethoxy)ethoxy, 2-(Butoxy)ethoxy,
 2-(1-Methylpropoxy)ethoxy, 2-(2-Methylpropoxy)ethoxy,
 40 2-(1,1-Dimethylethoxy)ethoxy, 2-(Methoxy)propoxy,
 2-(Ethoxy)propoxy, 2-(Propoxy)propoxy,
 2-(1-Methylethoxy)propoxy, 2-(Butoxy)propoxy,
 2-(1-Methylpropoxy)propoxy, 2-(2-Methylpropoxy)propoxy,
 2-(1,1-Dimethylethoxy)propoxy, 3-(Methoxy)propoxy,
 45 3-(Ethoxy)propoxy, 3-(Propoxy)propoxy,
 3-(1-Methylethoxy)propoxy, 3-(Butoxy)propoxy,
 3-(1-Methylpropoxy)propoxy, 3-(2-Methylpropoxy)propoxy,

9

- 3-(1,1-Dimethylethoxy)propoxy, 2-(Methoxy)butoxy,
 2-(Ethoxy)butoxy, 2-(Propoxy)butoxy,
 2-(1-Methylethoxy)butoxy, 2-(Butoxy)-butoxy,
 2-(1-Methylpropoxy)butoxy, 2-(2-Methylpropoxy)butoxy,
 5 2-(1,1-Dimethylethoxy)butoxy, 3-(Methoxy)butoxy,
 3-(Ethoxy)-butoxy, 3-(Propoxy)butoxy,
 3-(1-Methylethoxy)butoxy, 3-(Butoxy)butoxy,
 3-(1-Methylpropoxy)butoxy, 3-(2-Methylpropoxy)butoxy,
 3-(1,1-Dimethylethoxy)butoxy, 4-(Methoxy)-butoxy,
 10 4-(Ethoxy)butoxy, 4-(Propoxy)butoxy,
 4-(1-Methylethoxy)butoxy, 4-(Butoxy)butoxy,
 4-(1-Methylpropoxy)butoxy, 4-(2-Methylpropoxy)butoxy oder
 4-(1,1-Dimethylethoxy)butoxy;
- 15 - C₁-C₆-Alkylcarbonyl-C₁-C₆-alkyl: Durch eine
 C₁-C₆-Alkylcarbonylgruppe substituiertes C₁-C₆-Alkyl, worin
 beide der C₁-C₆-Alkylgruppen ein oder mehrere Substituenten,
 ausgewählt unter C₁-C₄-Alkoxy und/oder Hydroxy aufweisen
 können: z.B. Acetylmethyl (=2-Oxopropyl), 2-(Acetyl)ethyl
 20 (=3-Oxo-n-butyl), 3-Oxo-n-pentyl, 1,1-Dimethyl-2-oxopropyl,
 3-Hydroxy-2-oxopropyl oder 3-Hydroxy-2-oxobutyl;
- C₃-C₆-Alkenyl, sowie die Alkenylteile von
 C₃-C₆-Alkenylcarbonyl, C₃-C₆-Alkenyloxy,
 25 C₃-C₆-Alkenyloxy carbonyl, C₃-C₆-Alkenylaminocarbonyl,
 N-(C₃-C₆-Alkenyl)-N-(C₁-C₆-alkyl)aminocarbonyl,
 N-(C₃-C₆-Alkenyl)-N-(C₁-C₆-alkoxy)aminocarbonyl: z.B.
 Prop-2-en-1-yl, But-1-en-4-yl, 1-Methyl-prop-2-en-1-yl,
 2-Methyl-prop-2-en-1-yl, 2-Buten-1-yl, 1-Penten-3-yl,
 30 1-Penten-4-yl, 2-Penten-4-yl, 1-Methyl-but-2-en-1-yl,
 2-Methyl-but-2-en-1-yl, 3-Methyl-but-2-en-1-yl,
 1-Methyl-but-3-en-1-yl, 2-Methyl-but-3-en-1-yl,
 3-Methyl-but-3-en-1-yl, 1,1-Dimethyl-prop-2-en-1-yl,
 1,2-Dimethyl-prop-2-en-1-yl, 1-Ethyl-prop-2-en-1-yl,
 35 Hex-3-en-1-yl, Hex-4-en-1-yl, Hex-5-en-1-yl,
 1-Methyl-pent-3-en-1-yl, 2-Methyl-pent-3-en-1-yl,
 3-Methyl-pent-3-en-1-yl, 4-Methyl-pent-3-en-1-yl,
 1-Methyl-pent-4-en-1-yl, 2-Methyl-pent-4-en-1-yl,
 3-Methyl-pent-4-en-1-yl, 4-Methyl-pent-4-en-1-yl,
 40 1,1-Dimethyl-but-2-en-1-yl, 1,1-Dimethyl-but-3-en-1-yl,
 1,2-Dimethyl-but-2-en-1-yl, 1,2-Dimethyl-but-3-en-1-yl,
 1,3-Dimethyl-but-2-en-1-yl, 1,3-Dimethyl-but-3-en-1-yl,
 2,2-Dimethyl-but-3-en-1-yl, 2,3-Dimethyl-but-2-en-1-yl,
 2,3-Dimethyl-but-3-en-1-yl, 3,3-Dimethyl-but-2-en-1-yl,
 45 1-Ethyl-but-2-en-1-yl, 1-Ethyl-but-3-en-1-yl,
 2-Ethyl-but-2-en-1-yl, 2-Ethyl-but-3-en-1-yl,
 1,1,2-Trimethyl-prop-2-en-1-yl,

10

1-Ethyl-1-methyl-prop-2-en-1-yl oder
1-Ethyl-2-methyl-prop-2-en-1-yl;

- C₂-C₆-Alkenyl, sowie die Alkenylteile von
- 5 C₂-C₆-Alkenylcarbonyl, Phenyl-C₂-C₆-alkenylcarbonyl und Heterocycl-yl-C₂-C₆-alkenylcarbonyl: C₃-C₆-Alkenyl, wie voranstehend genannt, sowie Ethenyl;
- C₃-C₆-Alkynyl, sowie die Alkynylteile von
- 10 C₃-C₆-Alkynylcarbonyl, C₃-C₆-Alkynyloxy, C₃-C₆-Alkynyloxy-carbonyl, C₃-C₆-Alkynylaminocarbonyl, N-(C₃-C₆-Alkynyl)-N-(C₁-C₆-alkyl)-aminocarbonyl, N-(C₃-C₆-Alkynyl)-N-(C₁-C₆-alkoxy)aminocarbonyl: z.B. Propargyl, But-1-in-3-yl, But-1-in-4-yl, But-2-in-1-yl,
- 15 Pent-1-in-3-yl, Pent-1-in-4-yl, Pent-1-in-5-yl, Pent-2-in-1-yl, Pent-2-in-4-yl, Pent-2-in-5-yl, 3-Methyl-but-1-in-3-yl, 3-Methyl-but-1-in-4-yl, Hex-1-in-3-yl, Hex-1-in-4-yl, Hex-1-in-5-yl, Hex-1-in-6-yl, Hex-2-in-1-yl, Hex-2-in-4-yl, Hex-2-in-5-yl, Hex-2-in-6-yl,
- 20 Hex-3-in-1-yl, Hex-3-in-2-yl, 3-Methyl-pent-1-in-3-yl, 3-Methyl-pent-1-in-4-yl, 3-Methyl-pent-1-in-5-yl, 4-Methyl-pent-2-in-4-yl oder 4-Methyl-pent-2-in-5-yl;
- C₂-C₆-Alkynyl, sowie die Alkynylteile von
- 25 C₂-C₆-Alkynylcarbonyl: C₃-C₆-Alkynyl, wie voranstehend genannt, sowie Ethinyl;
- C₂-C₄-Alkandiyl bei R^a und R^b: Ethan-1,2-diyl, Propan-1,2-diyl, Propan-1,3-diyl, Butan-1,2-diyl,
- 30 Butan-1,3-diyl, Butan-1,4-diyl, insbesondere Propan-1,3-diyl;
- C₁-C₆-Alkandiyl: Methandiyl, Ethan-1,1-diyl, Ethan-1,2-diyl, Propan-1,1-diyl, Propan-1,2-diyl, Propan-1,3-diyl, Propan-2,2-diyl, Butan-1,1-diyl, Butan-1,2-diyl,
- 35 Butan-1,3-diyl, Butan-1,4-diyl, 2-Methyl-propan-1,3-diyl, 2-Methyl-propan-1,2-diyl, 2-Methyl-propan-1,1-diyl, 1-Methyl-propan-1,2-diyl, 1-Methyl-propan-2,2-diyl, 1-Methyl-propan-1,1-diyl, Pentan-1,1-diyl, Pentan-1,2-diyl, Pentan-1,3-diyl, Pentan-1,5-diyl, Pentan-2,3-diyl,
- 40 Pentan-2,2-diyl, 1-Methyl-butan-1,1-diyl, 1-Methyl-butan-1,2-diyl, 1-Methyl-butan-1,3-diyl, 1-Methyl-butan-1,4-diyl, 2-Methyl-butan-1,1-diyl, 2-Methyl-butan-1,2-diyl, 2-Methyl-butan-1,3-diyl, 2-Methyl-butan-1,4-diyl, 2,2-Dimethyl-propan-1,1-diyl,
- 45 2,2-Dimethyl-propan-1,3-diyl, 1,1-Dimethyl-propan-1,3-diyl, 1,1-Dimethyl-propan-1,2-diyl, 2,3-Dimethyl-propan-1,3-diyl, 2,3-Dimethyl-propan-1,2-diyl, 1,3-Dimethyl-propan-1,3-diyl,

11

- Hexan-1,1-diyl, Hexan-1,2-diyl, Hexan-1,3-diyl,
Hexan-1,4-diyl, Hexan-1,5-diyl, Hexan-1,6-diyl,
Hexan-2,5-diyl, 2-Methyl-pentan-1,1-diyl,
1-Methyl-pentan-1,2-diyl, 1-Methyl-pentan-1,3-diyl,
5 1-Methyl-pentan-1,4-diyl, 1-Methyl-pentan-1,5-diyl,
2-Methyl-pentan-1,1-diyl, 2-Methyl-pentan-1,2-diyl,
2-Methyl-pentan-1,3-diyl, 2-Methyl-pentan-1,4-diyl,
2-Methyl-pentan-1,5-diyl, 3-Methyl-pentan-1,1-diyl,
3-Methyl-pentan-1,2-diyl, 3-Methyl-pentan-1,3-diyl,
10 3-Methyl-pentan-1,4-diyl, 3-Methyl-pentan-1,5-diyl,
1,1-Dimethyl-butan-1,2-diyl, 1,1-Dimethyl-butan-1,3-diyl,
1,1-Dimethyl-butan-1,4-diyl, 1,2-Dimethyl-butan-1,1-diyl,
1,2-Dimethyl-butan-1,2-diyl, 1,2-Dimethyl-butan-1,3-diyl,
1,2-Dimethyl-butan-1,4-diyl, 1,3-Dimethyl-butan-1,1-diyl,
15 1,3-Dimethyl-butan-1,2-diyl, 1,3-Dimethyl-butan-1,3-diyl,
1,3-Dimethyl-butan-1,4-diyl, 1-Ethyl-butan-1,1-diyl,
1-Ethyl-butan-1,2-diyl, 1-Ethyl-butan-1,3-diyl,
1-Ethyl-butan-1,4-diyl, 2-Ethyl-butan-1,1-diyl,
2-Ethyl-butan-1,2-diyl, 2-Ethyl-butan-1,3-diyl,
20 2-Ethyl-butan-1,4-diyl, 2-Ethyl-butan-2,3-diyl,
2,2-Dimethyl-butan-1,1-diyl, 2,2-Dimethyl-butan-1,3-diyl,
2,2-Dimethyl-butan-1,4-diyl, 1-Isopropyl-propan-1,1-diyl,
1-Isopropyl-propan-1,2-diyl, 1-Isopropyl-propan-1,3-diyl,
2-Isopropyl-propan-1,1-diyl, 2-Isopropyl-propan-1,2-diyl,
25 2-Isopropyl-propan-1,3-diyl, 1,2,3-Trimethyl-propan-1,1-diyl,
1,2,3-Trimethyl-propan-1,2-diyl oder
1,2,3-Trimethyl-propan-1,3-diyl;
- C₃-C₈-Cycloalkyl, sowie die Cycloalkylteile von C₃-C₈-Cycloal-
30 koxy, C₃-C₈-Cycloalkylamino und C₃-C₈-Cycloalkylcarbonyl: z.B.
Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclohep-
tyl, Cyclooctyl, Norbornyl, [2.2.2]- oder [3.2.1]-Bicyclooc-
tyl;
- 35 — C₅-C₇-Cycloalkandiyl bei R^a und R^b: ein zweiwertiger cycloali-
phatischer Rest mit 5 bis 7 Ringkohlenstoffatomen, z.B. Cy-
clopentan-1,2-diyl oder -1,3-diyl, Cyclohexan-1,2-diyl,
-1,3-diyl oder -1,4-diyl, Cycloheptan-1,2-diyl, -1,3-diyl
oder -1,4-diyl;
- 40 — 5- bis 7- gliedriges Heterocyclyl, sowie Heterocyclylteile
und anellierte 5- oder 6-gliedrige Heterocyclen an Phenyl
oder Pyridyl: ein gesättigter, partiell gesättigter oder
ungesättigter 5-, 6- oder 7- gliedriger, heterocyclischer
45 Ring, der ein, zwei, drei oder vier gleiche oder verschiedene
Heteroatome, ausgewählt aus folgender Gruppe: Sauerstoff,
Schwefel oder Stickstoff, enthält, und der im Falle der anel-

lierten Heterocyclen wenigstens eine C=C-Doppelbindung aufweist, also z.B.

C-gebundene 5-gliedrige Ringe wie:

- 5
Tetrahydrofuran-2-yl, Tetrahydrofuran-3-yl,
Tetrahydrothien-2-yl, Tetrahydrothien-3-yl,
Tetrahydropyrrol-2-yl, Tetrahydropyrrol-3-yl,
2,3-Dihydrofuran-2-yl, 2,3-Dihydrofuran-3-yl,
10 2,5-Dihydrofuran-2-yl, 2,5-Dihydrofuran-3-yl,
4,5-Dihydrofuran-2-yl, 4,5-Dihydrofuran-3-yl,
2,3-Dihydrothien-2-yl, 2,3-Dihydrothien-3-yl,
2,5-Dihydrothien-2-yl, 2,5-Dihydrothien-3-yl,
4,5-Dihydrothien-2-yl, 4,5-Dihydrothien-3-yl,
15 2,3-Dihydro-1H-pyrrol-2-yl, 2,3-Dihydro-1H-pyrrol-3-yl,
2,5-Dihydro-1H-pyrrol-2-yl, 2,5-Dihydro-1H-pyrrol-3-yl,
4,5-Dihydro-1H-pyrrol-2-yl, 4,5-Dihydro-1H-pyrrol-3-yl,
3,4-Dihydro-2H-pyrrol-2-yl, 3,4-Dihydro-2H-pyrrol-3-yl,
3,4-Dihydro-5H-pyrrol-2-yl, 3,4-Dihydro-5H-pyrrol-3-yl,
20 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, Pyrrol-2-yl,
Pyrrol-3-yl, Tetrahydropyrazol-3-yl, Tetrahydropyrazol-4-yl,
Tetrahydroisoxazol-3-yl, Tetrahydroisoxazol-4-yl,
Tetrahydroisoxazol-5-yl, 1,2-Oxathiolan-3-yl,
1,2-Oxathiolan-4-yl, 1,2-Oxathiolan-5-yl,
25 Tetrahydroisothiazol-3-yl, Tetrahydroisothiazol-4-yl,
Tetrahydroisothiazol-5-yl, 1,2-Dithiolan-3-yl,
1,2-Dithiolan-4-yl, Tetrahydroimidazol-2-yl,
Tetrahydroimidazol-4-yl, Tetrahydrooxazol-2-yl,
Tetrahydrooxazol-4-yl, Tetrahydrooxazol-5-yl,
30 Tetrahydrothiazol-2-yl, Tetrahydrothiazol-4-yl,
Tetrahydrothiazol-5-yl, 1,3-Dioxolan-2-yl,
1,3-Dioxolan-4-yl, 1,3-Oxathiolan-2-yl, 1,3-Oxathiolan-4-yl,
1,3-Oxathiolan-5-yl, 1,3-Dithiolan-2-yl, 1,3-Dithiolan-4-yl,
4,5-Dihydro-1H-pyrazol-3-yl, 4,5-Dihydro-1H-pyrazol-4-yl,
35 4,5-Dihydro-1H-pyrazol-5-yl, 2,5-Dihydro-1H-pyrazol-3-yl,
2,5-Dihydro-1H-pyrazol-4-yl, 2,5-Dihydro-1H-pyrazol-5-yl,
4,5-Dihydroisoxazol-3-yl, 4,5-Dihydroisoxazol-4-yl,
4,5-Dihydroisoxazol-5-yl, 2,5-Dihydroisoxazol-3-yl,
2,5-Dihydroisoxazol-4-yl, 2,5-Dihydroisoxazol-5-yl,
40 2,3-Dihydroisoxazol-3-yl, 2,3-Dihydroisoxazol-4-yl,
2,3-Dihydroisoxazol-5-yl, 4,5-Dihydroisothiazol-3-yl,
4,5-Dihydroisothiazol-4-yl, 4,5-Dihydroisothiazol-5-yl,
2,5-Dihydroisothiazol-3-yl, 2,5-Dihydroisothiazol-4-yl,
2,5-Dihydroisothiazol-5-yl, 2,3-Dihydroisothiazol-3-yl,
45 2,3-Dihydroisothiazol-4-yl, 2,3-Dihydroisothiazol-5-yl,
 Δ^3 -1,2-Dithiol-3-yl, Δ^3 -1,2-Dithiol-4-yl,
 Δ^3 -1,2-Dithiol-5-yl, 4,5-Dihydro-1H-imidazol-2-yl,

13

- 4,5-Dihydro-1H-imidazol-4-yl, 4,5-Dihydro-1H-imidazol-5-yl,
 2,5-Dihydro-1H-imidazol-2-yl, 2,5-Dihydro-1H-imidazol-4-yl,
 2,5-Dihydro-1H-imidazol-5-yl, 2,3-Dihydro-1H-imidazol-2-yl,
 2,3-Dihydro-1H-imidazol-4-yl, 4,5-Dihydrooxazol-2-yl,
 5 4,5-Dihydrooxazol-4-yl, 4,5-Dihydrooxazol-5-yl,
 2,5-Dihydrooxazol-2-yl, 2,5-Dihydrooxazol-4-yl,
 2,5-Dihydrooxazol-5-yl, 2,3-Dihydrooxazol-2-yl,
 2,3-Dihydrooxazol-4-yl, 2,3-Dihydrooxazol-5-yl,
 4,5-Dihydrothiazol-2-yl, 4,5-Dihydrothiazol-4-yl,
 10 4,5-Dihydrothiazol-5-yl, 2,5-Dihydrothiazol-2-yl,
 2,5-Dihydrothiazol-4-yl, 2,5-Dihydrothiazol-5-yl,
 2,3-Dihydrothiazol-2-yl, 2,3-Dihydrothiazol-4-yl,
 2,3-Dihydrothiazol-5-yl, 1,3-Dioxol-2-yl, 1,3-Dioxol-4-yl,
 1,3-Dithiol-2-yl, 1,3-Dithiol-4-yl, 1,3-Oxathiol-2-yl,
 15 1,3-Oxathiol-4-yl, 1,3-Oxathiol-5-yl, Pyrazol-3-yl,
 Pyrazol-4-yl, Isoxazol-3-yl, Isoxazol-4-yl, Isoxazol-5-yl,
 Isothiazol-3-yl, Isothiazol-4-yl, Isothiazol-5-yl,
 Imidazol-2-yl, Imidazol-4-yl, Oxazol-2-yl, Oxazol-4-yl,
 Oxazol-5-yl, Thiazol-2-yl, Thiazol-4-yl, Thiazol-5-yl,
 20 1,2,3- Δ^2 -Oxadiazolin-4-yl, 1,2,3- Δ^2 -Oxadiazolin-5-yl,
 1,2,4- Δ^4 -Oxadiazolin-3-yl, 1,2,4- Δ^4 -Oxadiazolin-5-yl,
 1,2,4- Δ^2 -Oxadiazolin-3-yl, 1,2,4- Δ^2 -Oxadiazolin-5-yl,
 1,2,4- Δ^3 -Oxadiazolin-3-yl, 1,2,4- Δ^3 -Oxadiazolin-5-yl,
 1,3,4- Δ^2 -Oxadiazolin-2-yl, 1,3,4- Δ^2 -Oxadiazolin-5-yl,
 25 1,3,4- Δ^3 -Oxadiazolin-2-yl, 1,3,4-Oxadiazolin-2-yl,
 1,2,4- Δ^4 -Thiadiazolin-3-yl, 1,2,4- Δ^4 -Thiadiazolin-5-yl,
 1,2,4- Δ^3 -Thiadiazolin-3-yl, 1,2,4- Δ^3 -Thiadiazolin-5-yl,
 1,2,4- Δ^2 -Thiadiazolin-3-yl, 1,2,4- Δ^2 -Thiadiazolin-5-yl,
 1,3,4- Δ^2 -Thiadiazolin-2-yl, 1,3,4- Δ^2 -Thiadiazolin-5-yl,
 30 1,3,4- Δ^3 -Thiadiazolin-2-yl, 1,3,4-Thiadiazolin-2-yl,
 1,3,2-Dioxathiolan-4-yl, 1,2,3- Δ^2 -Triazolin-4-yl,
 1,2,3- Δ^2 -Triazolin-5-yl, 1,2,4- Δ^2 -Triazolin-3-yl,
 1,2,4- Δ^2 -Triazolin-5-yl, 1,2,4- Δ^3 -Triazolin-3-yl,
 1,2,4- Δ^3 -Triazolin-5-yl, 1,2,4- Δ^1 -Triazolin-2-yl,
 35 1,2,4-Triazolin-3-yl, 3H-1,2,4-Dithiazol-5-yl,
 2H-1,3,4-Dithiazol-5-yl, 2H-1,3,4-Oxathiazol-5-yl,
 1,2,3-Oxadiazol-4-yl, 1,2,3-Oxadiazol-5-yl,
 1,2,4-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl,
 1,3,4-Oxadiazol-2-yl, 1,2,3-Thiadiazol-4-yl,
 40 1,2,3-Thiadiazol-5-yl, 1,2,4-Thiadiazol-3-yl,
 1,2,4-Thiadiazol-5-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2-yl,
 1,2,3-Triazol-4-yl, 1,2,4-Triazol-3-yl, Tetrazol-5-yl;

C-gebundene 6-gliedrige Ringe wie:

45

Tetrahydropyran-2-yl, Tetrahydropyran-3-yl,
 Tetrahydropyran-4-yl, Piperidin-2-yl, Piperidin-3-yl,

14

- Piperidin-4-yl, Tetrahydrothiopyran-2-yl,
Tetrahydrothiopyran-3-yl, Tetrahydrothiopyran-4-yl,
2H-3,4-Dihdropyran-6-yl, 2H-3,4-Dihdropyran-5-yl,
2H-3,4-Dihdropyran-4-yl, 2H-3,4-Dihdropyran-3-yl,
5 2H-3,4-Dihdropyran-2-yl, 2H-3,4-Dihdropyran-6-yl,
2H-3,4-Dihdrothiopyran-5-yl, 2H-3,4-Dihdrothiopyran-4-yl,
2H-3,4-Dihdropyran-3-yl, 2H-3,4-Dihdropyran-2-yl,
1,2,3,4-Tetrahydropyridin-6-yl,
1,2,3,4-Tetrahydropyridin-5-yl,
10 1,2,3,4-Tetrahydropyridin-4-yl,
1,2,3,4-Tetrahydropyridin-3-yl,
1,2,3,4-Tetrahydropyridin-2-yl, 2H-5,6-Dihdropyran-2-yl,
2H-5,6-Dihdropyran-3-yl, 2H-5,6-Dihdropyran-4-yl,
2H-5,6-Dihdropyran-5-yl, 2H-5,6-Dihdropyran-6-yl,
15 2H-5,6-Dihdrothiopyran-2-yl, 2H-5,6-Dihdrothiopyran-3-yl,
2H-5,6-Dihdrothiopyran-4-yl, 2H-5,6-Dihdrothiopyran-5-yl,
2H-5,6-Dihdrothiopyran-6-yl, 1,2,5,6-Tetrahydropyridin-2-yl,
1,2,5,6-Tetrahydropyridin-3-yl,
1,2,5,6-Tetrahydropyridin-4-yl,
20 1,2,5,6-Tetrahydropyridin-5-yl,
1,2,5,6-Tetrahydropyridin-6-yl,
2,3,4,5-Tetrahydropyridin-2-yl,
2,3,4,5-Tetrahydropyridin-3-yl,
2,3,4,5-Tetrahydropyridin-4-yl,
25 2,3,4,5-Tetrahydropyridin-5-yl,
2,3,4,5-Tetrahydropyridin-6-yl, 4H-Pyran-2-yl, 4H-Pyran-3-yl,
4H-Pyran-4-yl, 4H-Thiopyran-2-yl, 4H-Thiopyran-3-yl,
4H-Thiopyran-4-yl, 1,4-Dihdropyridin-2-yl,
1,4-Dihdropyridin-3-yl, 1,4-Dihdropyridin-4-yl,
30 2H-Pyran-2-yl, 2H-Pyran-3-yl, 2H-Pyran-4-yl, 2H-Pyran-5-yl,
2H-Pyran-6-yl, 2H-Thiopyran-2-yl, 2H-Thiopyran-3-yl,
2H-Thiopyran-4-yl, 2H-Thiopyran-5-yl, 2H-Thiopyran-6-yl,
1,2-Dihdropyridin-2-yl, 1,2-Dihdropyridin-3-yl,
1,2-Dihdropyridin-4-yl, 1,2-Dihdropyridin-5-yl,
35 1,2-Dihdropyridin-6-yl, 3,4-Dihdropyridin-2-yl,
3,4-Dihdropyridin-3-yl, 3,4-Dihdropyridin-4-yl,
3,4-Dihdropyridin-5-yl, 3,4-Dihdropyridin-6-yl,
2,5-Dihdropyridin-2-yl, 2,5-Dihdropyridin-3-yl,
2,5-Dihdropyridin-4-yl, 2,5-Dihdropyridin-5-yl,
40 2,5-Dihdropyridin-6-yl, 2,3-Dihdropyridin-2-yl,
2,3-Dihdropyridin-3-yl, 2,3-Dihdropyridin-4-yl,
2,3-Dihdropyridin-5-yl, 2,3-Dihdropyridin-6-yl,
Pyridin-2-yl, Pyridin-3-yl, Pyridin-4-yl,
1,3-Dioxan-2-yl, 1,3-Dioxan-4-yl,
45 1,3-Dioxan-5-yl, 1,4-Dioxan-2-yl,
1,3-Dithian-2-yl, 1,3-Dithian-4-yl,
1,3-Dithian-5-yl, 1,4-Dithian-2-yl,

15

- 1,3-Oxathian-2-yl, 1,3-Oxathian-4-yl,
1,3-Oxathian-5-yl, 1,3-Oxathian-6-yl,
1,4-Oxathian-2-yl, 1,4-Oxathian-3-yl,
1,2-Dithian-3-yl, 1,2-Dithian-4-yl,
5 Hexahydropyrimidin-2-yl, Hexahydropyrimidin-4-yl,
Hexahydropyrimidin-5-yl, Hexahydropyrazin-2-yl,
Hexahydropyridazin-3-yl, Hexahydropyridazin-4-yl,
Tetrahydro-1,3-oxazin-2-yl, Tetrahydro-1,3-oxazin-4-yl,
Tetrahydro-1,3-oxazin-5-yl, Tetrahydro-1,3-oxazin-6-yl,
10 Tetrahydro-1,3-thiazin-2-yl, Tetrahydro-1,3-thiazin-4-yl,
Tetrahydro-1,3-thiazin-5-yl, Tetrahydro-1,3-thiazin-6-yl,
Tetrahydro-1,4-thiazin-2-yl, Tetrahydro-1,4-thiazin-3-yl,
Tetrahydro-1,4-oxazin-2-yl, Tetrahydro-1,4-oxazin-3-yl,
Tetrahydro-1,2-oxazin-3-yl, Tetrahydro-1,2-oxazin-4-yl,
15 Tetrahydro-1,2-oxazin-5-yl, Tetrahydro-1,2-oxazin-6-yl,
2H-5,6-Dihydro-1,2-oxazin-3-yl,
2H-5,6-Dihydro-1,2-oxazin-4-yl,
2H-5,6-Dihydro-1,2-oxazin-5-yl,
2H-5,6-Dihydro-1,2-oxazin-6-yl,
20 2H-5,6-Dihydro-1,2-thiazin-3-yl,
2H-5,6-Dihydro-1,2-thiazin-4-yl,
2H-5,6-Dihydro-1,2-thiazin-5-yl,
2H-5,6-Dihydro-1,2-thiazin-6-yl,
4H-5,6-Dihydro-1,2-oxazin-3-yl,
25 4H-5,6-Dihydro-1,2-oxazin-4-yl,
4H-5,6-Dihydro-1,2-oxazin-5-yl,
4H-5,6-Dihydro-1,2-oxazin-6-yl,
4H-5,6-Dihydro-1,2-thiazin-3-yl,
4H-5,6-Dihydro-1,2-thiazin-4-yl,
30 4H-5,6-Dihydro-1,2-thiazin-5-yl,
4H-5,6-Dihydro-1,2-thiazin-6-yl,
2H-3,6-Dihydro-1,2-oxazin-3-yl,
2H-3,6-Dihydro-1,2-oxazin-4-yl,
2H-3,6-Dihydro-1,2-oxazin-5-yl,
35 2H-3,6-Dihydro-1,2-oxazin-6-yl,
2H-3,6-Dihydro-1,2-thiazin-3-yl,
2H-3,6-Dihydro-1,2-thiazin-4-yl,
2H-3,6-Dihydro-1,2-thiazin-5-yl,
2H-3,6-Dihydro-1,2-thiazin-6-yl,
40 2H-3,4-Dihydro-1,2-oxazin-3-yl,
2H-3,4-Dihydro-1,2-oxazin-4-yl,
2H-3,4-Dihydro-1,2-oxazin-5-yl,
2H-3,4-Dihydro-1,2-oxazin-6-yl,
2H-3,4-Dihydro-1,2-thiazin-3-yl,
45 2H-3,4-Dihydro-1,2-thiazin-4-yl,
2H-3,4-Dihydro-1,2-thiazin-5-yl,
2H-3,4-Dihydro-1,2-thiazin-6-yl,

16

- 2,3,4,5-Tetrahydropyridazin-3-yl,
2,3,4,5-Tetrahydropyridazin-4-yl,
2,3,4,5-Tetrahydropyridazin-5-yl,
2,3,4,5-Tetrahydropyridazin-6-yl,
5 3,4,5,6-Tetrahydropyridazin-3-yl,
3,4,5,6-Tetrahydropyridazin-4-yl,
1,2,5,6-Tetrahydropyridazin-3-yl,
1,2,5,6-Tetrahydropyridazin-4-yl,
1,2,5,6-Tetrahydropyridazin-5-yl,
10 1,2,5,6-Tetrahydropyridazin-6-yl,
1,2,3,6-Tetrahydropyridazin-3-yl,
1,2,3,6-Tetrahydropyridazin-4-yl,
4H-5,6-Dihydro-1,3-oxazin-2-yl,
4H-5,6-Dihydro-1,3-oxazin-4-yl,
15 4H-5,6-Dihydro-1,3-oxazin-5-yl,
4H-5,6-Dihydro-1,3-oxazin-6-yl,
4H-5,6-Dihydro-1,3-thiazin-2-yl,
4H-5,6-Dihydro-1,3-thiazin-4-yl,
4H-5,6-Dihydro-1,3-thiazin-5-yl,
20 4H-5,6-Dihydro-1,3-thiazin-6-yl,
3,4,5,6-Tetrahydropyrimidin-2-yl,
3,4,5,6-Tetrahydropyrimidin-4-yl,
3,4,5,6-Tetrahydropyrimidin-5-yl,
3,4,5,6-Tetrahydropyrimidin-6-yl,
25 1,2,3,4-Tetrahydropyrazin-2-yl,
1,2,3,4-Tetrahydropyrazin-5-yl,
1,2,3,4-Tetrahydropyrimidin-2-yl,
1,2,3,4-Tetrahydropyrimidin-4-yl,
1,2,3,4-Tetrahydropyrimidin-5-yl,
30 1,2,3,4-Tetrahydropyrimidin-6-yl,
2,3-Dihydro-1,4-thiazin-2-yl, 2,3-Dihydro-1,4-thiazin-3-yl,
2,3-Dihydro-1,4-thiazin-5-yl, 2,3-Dihydro-1,4-thiazin-6-yl,
2H-1,2-Oxazin-3-yl, 2H-1,2-Oxazin-4-yl,
2H-1,2-Oxazin-5-yl, 2H-1,2-Oxazin-6-yl,
35 2H-1,2-Thiazin-3-yl, 2H-1,2-Thiazin-4-yl,
2H-1,2-Thiazin-5-yl, 2H-1,2-Thiazin-6-yl,
4H-1,2-Oxazin-3-yl, 4H-1,2-Oxazin-4-yl,
4H-1,2-Oxazin-5-yl, 4H-1,2-Oxazin-6-yl,
4H-1,2-Thiazin-3-yl, 4H-1,2-Thiazin-4-yl,
40 4H-1,2-Thiazin-5-yl, 4H-1,2-Thiazin-6-yl,
6H-1,2-Oxazin-3-yl, 6H-1,2-Oxazin-4-yl,
6H-1,2-Oxazin-5-yl, 6H-1,2-Oxazin-6-yl,
6H-1,2-Thiazin-3-yl, 6H-1,2-Thiazin-4-yl,
6H-1,2-Thiazin-5-yl, 6H-1,2-Thiazin-6-yl,
45 2H-1,3-Oxazin-2-yl, 2H-1,3-Oxazin-4-yl,
2H-1,3-Oxazin-5-yl, 2H-1,3-Oxazin-6-yl,
2H-1,3-Thiazin-2-yl, 2H-1,3-Thiazin-4-yl,

17

- 2H-1,3-Thiazin-5-yl, 2H-1,3-Thiazin-6-yl,
 4H-1,3-Oxazin-2-yl, 4H-1,3-Oxazin-4-yl,
 4H-1,3-Oxazin-5-yl, 4H-1,3-Oxazin-6-yl,
 4H-1,3-Thiazin-2-yl, 4H-1,3-Thiazin-4-yl,
 5 4H-1,3-Thiazin-5-yl, 4H-1,3-Thiazin-6-yl,
 6H-1,3-Oxazin-2-yl, 6H-1,3-Oxazin-4-yl,
 6H-1,3-Oxazin-5-yl, 6H-1,3-Oxazin-6-yl,
 6H-1,3-Thiazin-2-yl, 6H-1,3-Thiazin-4-yl,
 6H-1,3-Thiazin-5-yl, 6H-1,3-Thiazin-6-yl,
 10 2H-1,4-Oxazin-2-yl, 2H-1,4-Oxazin-3-yl,
 2H-1,4-Oxazin-5-yl, 2H-1,4-Oxazin-6-yl,
 2H-1,4-Thiazin-2-yl, 2H-1,4-Thiazin-3-yl,
 2H-1,4-Thiazin-5-yl, 2H-1,4-Thiazin-6-yl,
 4H-1,4-Oxazin-2-yl, 4H-1,4-Oxazin-3-yl,
 15 4H-1,4-Thiazin-2-yl, 4H-1,4-Thiazin-3-yl,
 1,4-Dihydropyridazin-3-yl, 1,4-Dihydropyridazin-4-yl,
 1,4-Dihydropyridazin-5-yl, 1,4-Dihydropyridazin-6-yl,
 1,4-Dihydropyrazin-2-yl, 1,2-Dihydropyrazin-2-yl,
 1,2-Dihydropyrazin-3-yl, 1,2-Dihydropyrazin-5-yl,
 20 1,2-Dihydropyrazin-6-yl, 1,4-Dihydropyrimidin-2-yl,
 1,4-Dihydropyrimidin-4-yl, 1,4-Dihydropyrimidin-5-yl,
 1,4-Dihydropyrimidin-6-yl, 3,4-Dihydropyrimidin-2-yl,
 3,4-Dihydropyrimidin-4-yl, 3,4-Dihydropyrimidin-5-yl,
 3,4-Dihydropyrimidin-6-yl, Pyridazin-3-yl, Pyridazin-4-yl,
 25 Pyrimidin-2-yl, Pyrimidin-4-yl, Pyrimidin-5-yl, Pyrazin-2-yl,
 1,3,5-Triazin-2-yl, 1,2,4-Triazin-3-yl, 1,2,4-Triazin-5-yl,
 1,2,4-Triazin-6-yl oder 1,2,4,5-Tetra-zin-3-yl;

N-gebundene 5-gliedrige Ringe wie:

- 30 Tetrahydropyrrol-1-yl, 2,3-Dihydro-1H-pyrrol-1-yl,
 2,5-Dihydro-1H-pyrrol-1-yl, Pyrrol-1-yl,
 Tetrahydropyrazol-1-yl, Tetrahydroisoxazol-2-yl,
 Tetrahydroisothiazol-2-yl, Tetrahydroimidazol-1-yl,
 35 Tetrahydrooxazol-3-yl, Tetrahydrothiazol-3-yl,
 4,5-Dihydro-1H-pyrazol-1-yl, 2,5-Dihydro-1H-pyrazol-1-yl,
 2,3-Dihydro-1H-pyrazol-1-yl, 2,5-Dihydroisoxazol-2-yl,
 2,3-Dihydroisoxazol-2-yl, 2,5-Dihydroisothiazol-2-yl,
 2,3-Dihydroisoxazol-2-yl, 4,5-Dihydro-1H-imidazol-1-yl,
 40 2,5-Dihydro-1H-imidazol-1-yl, 2,3-Dihydro-1H-imidazol-1-yl,
 2,3-Dihydrooxazol-3-yl, 2,3-Dihydrothiazol-3-yl,
 Pyrazol-1-yl, Imidazol-1-yl, 1,2,4- Δ^4 -Oxadiazolin-2-yl,
 1,2,4- Δ^2 -Oxadiazolin-4-yl, 1,2,4- Δ^3 -Oxadiazolin-2-yl,
 1,3,4- Δ^2 -Oxadiazolin-4-yl, 1,2,4- Δ^5 -Thiadiazolin-2-yl,
 45 1,2,4- Δ^3 -Thiadiazolin-2-yl, 1,2,4- Δ^2 -Thiadiazolin-4-yl,
 1,3,4- Δ^2 -Thiadiazolin-4-yl, 1,2,3- Δ^2 -Triazolin-1-yl,
 1,2,4- Δ^2 -Triazolin-1-yl, 1,2,4- Δ^2 -Triazolin-4-yl,

18

1,2,4- Δ^3 -Triazolin-1-yl, 1,2,4- Δ^1 -Triazolin-4-yl,
1,2,3-Triazol-1-yl, 1,2,4-Triazol-1-yl, Tetrazol-1-yl;

N-gebundene 6-gliedrige Ringe wie:

- 5
Piperidin-1-yl, 1,2,3,4-Tetrahydropyridin-1-yl,
1,2,5,6-Tetrahydropyridin-1-yl, 1,4-Dihydropyridin-1-yl,
1,2-Dihydropyridin-1-yl, Hexahydropyrimidin-1-yl,
Hexahydropyrazin-1-yl, Hexahydropyridazin-1-yl,
10 Tetrahydro-1,3-oxazin-3-yl, Tetrahydro-1,3-thiazin-3-yl,
Tetrahydro-1,4-thiazin-4-yl, Tetrahydro-1,4-oxazin-4-yl
(Morpholinyl), Tetrahydro-1,2-oxazin-2-yl,
2H-5,6-Dihydro-1,2-oxazin-2-yl,
2H-5,6-Dihydro-1,2-thiazin-2-yl,
15 2H-3,6-Dihydro-1,2-oxazin-2-yl,
2H-3,6-Dihydro-1,2-thiazin-2-yl,
2H-3,4-Dihydro-1,2-thiazin-2-yl,
2,3,4,5-Tetrahydropyridazin-2-yl,
1,2,5,6-Tetrahydropyridazin-1-yl,
20 1,2,5,6-Tetrahydropyridazin-2-yl,
1,2,3,6-Tetrahydropyridazin-1-yl,
3,4,5,6-Tetrahydropyrimidin-3-yl,
1,2,3,4-Tetrahydropyrazin-1-yl,
1,2,3,4-Tetrahydropyrimidin-1-yl,
25 1,2,3,4-Tetrahydropyrimidin-3-yl,
2,3-Dihydro-1,4-thiazin-4-yl, 2H-1,2-Oxazin-2-yl,
2H-1,2-Thiazin-2-yl, 4H-1,4-Oxazin-4-yl, 4H-1,4-Thiazin-4-yl,
1,4-Dihydropyridazin-1-yl, 1,4-Dihydropyrazin-1-yl,
1,2-Dihydropyrazin-1-yl, 1,4-Dihydropyrimidin-1-yl oder
30 3,4-Dihydropyrimidin-3-yl;

sowie N-gebundene cyclische Imide wie:

- Phthalsäureimid, Tetrahydrophthalsäureimid, Succinimid,
35 Maleinimid, Glutarimid, 5-Oxo-triazolin-1-yl,
5-Oxo-1,3,4-oxadiazolin-4-yl oder
2,4-Dioxo-(1H,3H)-pyrimidin-3-yl;

- wobei Heterocyclyl mit einem ankondensierten Phenylring oder
40 mit einem C₃-C₆-Carbocyclus oder einem weiteren 5- bis
6-gliedrigen Heterocyclus ein bicyclisches Ringsystem ausbil-
den kann,

- wobei gegebenenfalls ein Ring-Kohlenstoffatom in Heterocyclyl
45 als Carbonyl oder Thiocarbonyl-Gruppe vorliegen kann,

wobei gegebenenfalls der Schwefel der genannten Heterocyclen zu S=O oder S(=O)₂ oxidiert sein kann.

Alle Phenylringe bzw. Heterocyclylreste sowie alle
5 Phenylkomponenten in Phenoxy, Phenylalkyl, Phenylamino, Phenyl-carbonyl, Phenyloxycarbonyl, Phenylaminocarbonyl und N-Alkyl-N-phenylaminocarbonyl, sowie Heterocyclylkomponenten in Heterocycliloxy, Heterocyclylalkyl, Heterocyclylcarbonyl, Hetero-
10 cyclyloxycarbonyl, Heterocyclylcarbonyloxy, sind, soweit nicht anders angegeben, vorzugsweise unsubstituiert oder sind partiell oder vollständig halogeniert und/oder tragen einen, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt unter Nitro, Cyano, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di-C₁-C₆-alkylamino, C₃-C₆-Cycloalkylamino, wobei
15 die Alkyl- und Cycloalkylgruppen der drei letztgenannten Reste teilweise oder vollständig halogeniert sein können und/oder ein bis drei Substituenten, ausgewählt unter C₁-C₄-Alkoxy oder Hydroxy tragen können.

20 Für die Umsetzung der Arylhalogenide II mit den Verbindungen III bzw. III' oder III'' werden solche Übergangsmetallkatalysatoren bevorzugt, deren aktive Metallkomponente wenigstens ein Platinmetall und insbesondere ein Übergangsmetall ausgewählt unter Palladium, Platin, Nickel, Cobalt, Ruthenium und Rhodium umfasst. Be-
25 sonders bevorzugt sind solche Katalysatoren, die Palladium als Metall der Gruppe VIII des Periodensystems umfassen.

Die Katalysatoren, insbesondere solche, die Platin, Nickel, Co-
balt, Ruthenium und Rhodium und insbesondere Palladium als kata-
30 lytisch aktives Metall enthalten, können als Metalle oder in Form üblicher Salze, z.B. in Form von Halogenverbindungen wie PdCl₂, NiCl₂, CoCl₂, RhCl₃·H₂O, Acetaten wie Pd(OAc)₂, Co(OAc)₂, Acetyla-
cetonaten oder Cyaniden in den bekannten Wertigkeitsstufen einge-
setzt werden.

35 Ausserdem können die katalytisch aktiven Metalle in Form von Metallkomplexen, z.B. mit tertiären Phosphinen, als Metallalkylcarbonyle, gemischte Komplexe, die wenigstens zwei verschiedene Li-
ganden, vorzugsweise wenigstens ein tertiäres Phosphin und wenig-
40 stens einen davon verschiedenen Liganden, z.B. CO, umfassen, oder mit tertiären Phosphinen komplexierte Übergangsmetallsalze einge-
setzt werden.

Für das erfindungsgemässe Verfahren hat es sich bewährt, wenn das
45 Katalysatorsystem neben dem Übergangsmetall der Gruppe VIII des Periodensystems ein tertiäres Phosphin umfasst, wobei das Ter-
tiäre Phosphin separat oder zusammen mit dem Übergangsmetall in

20

Form eines Übergangsmetallkomplexes zur Reaktionsmischung gegeben werden kann.

Geeignete Phosphinliganden lassen sie sich beispielsweise durch 5 folgende Formeln wiedergeben:



- 10 worin A für einen zweiwertigen organischen Rest, z.B. für C₁-C₆- vorzugsweise C₁-C₄-Alkandiyl, insbesondere 1,2-Ethylen oder 1,3-Propylen, für 1,2-Cycloalkandiyl, z.B. 1,2-Cyclohexandiyl, 1,2-Cyclopentandiyl, für Ferrocendiyl, einen polycyclischen aromatischen Rest wie 1,8-Anthracen-diyl oder für eine 2,2-Biphenyl-
15 struktur steht.

- Die Reste R^x, R^y, R^{x'}, R^{y'} stehen unabhängig voneinander für C₁-C₆-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl wie Cyclohexyl, Aryl, insbesondere Phenyl oder p-Tolyl, C₁-C₄-Alkylaryl, z.B. Benzyl, Phenethyl oder
20 Aryloxy wie Phenoxy. Bevorzugt stehen R^x, R^y, R^{x'}, R^{y'} für Aryl. Aryl ist z.B. Phenyl, Naphthyl, Anthryl, die gegebenenfalls substituiert sind, und insbesondere unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl wie Tolyl. Hinsichtlich der Substituenten an Aryl hat man in erster Linie auf deren Inertheit gegenüber angewende-
25 teten Reaktionsbedingungen zu achten. Geeignete Reste sind alle inerten C-organischen Reste wie C₁-C₆-Alkylreste, z.B. Methyl, Sulfon- oder Carboxylreste wie COOH, COOM (M ist z.B. ein Alkali-, Erdalkalimetall oder Ammoniumsalz), oder über Sauerstoff gebundene C-organische Reste wie C₁-C₆-Alkoxyreste.

30

- Beispiele für derartige Komplexe sind P(C₆H₅)₃, P(C₆H₄CH₃)₃, P(n-C₄H₉)₃, P(cyclo-C₆H₁₁)₃, PCH₃(C₆H₅)₂, 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan, 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan, 1,8-Bis(diphenylphosphino)anthracen und α,α'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen. Be-
35 sonders bevorzugtes tertiäres Phosphin ist Triarylphosphin und insbesondere Triphenylphosphin, das am Phenylring substituiert sein kann.

- Beispiele für erfindungsgemäss bevorzugte Komplexverbindungen
40 sind (PPh₃)₂Ni(CO)₂, Pt(CO)₂(PPh₃)₂, insbesondere Pd(CO)(PPh₃)₃, (PPh₃)₂Pd(OAc)₂, (PPh₃)₂PdCl₂.

- Die Herstellung der Phosphinkomplexe kann in an sich bekannter Weise erfolgen. Beispielsweise geht man von üblichen kommerziell
45 erwerblichen Metallsalzen wie PdCl₂ oder Pd(OCOCH₃)₂ aus und fügt das Phosphin z.B. P(C₆H₅)₃, P(C₆H₄CH₃)₃, P(n-C₄H₉)₃, P(cyclo-C₆H₁₁)₃, PCH₃(C₆H₅)₂, 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan,

21

1,3-Bis(diphenylphosphino)propan, 1,8-Bis(diphenylphosphino)anthracen oder α,α' -Bis(diphenylphosphino)ferrocen, gegebenenfalls in einem Lösungsmittel hinzu. Häufig wird man die Komplexe auch in-situ im Reaktionsansatz generieren, indem man wenigstens einen 5 Phosphinliganden und eine Precursorverbindung, also einer Übergangsmetallverbindung, die das katalytisch aktive Metall enthält, z.B. ein Metallsalz oder ein anderer Komplex des Metalls, zum Reaktionsansatz gibt.

- 10 Sofern im erfindungsgemässen Verfahren ein Phosphin als Ligand eingesetzt wird, beträgt die Menge an Phosphin, bezogen auf 1 Mol Übergangsmetall, wenigstens 0,1 Mol, vorzugsweise wenigstens 0,5 Mol und besonders bevorzugt wenigstens 1 Mol. In der Regel wird das molare Verhältnis von tertiärem Phosphin zu Übergangsmetall 15 einen Wert von 20, vorzugsweise 10 und insbesondere 5 nicht überschreiten, nicht zuletzt um den Eintrag von Fremdsubstanzen in die Reaktionskomponenten II und III möglichst gering zu halten.

Die Katalysatoren können als solche oder auf einem Träger eingesetzt 20 setzt werden. Die Art des Trägers ist von untergeordneter Bedeutung. Geeignete Träger umfassen anorganische Oxide wie Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Alumosilikate, z.B. Zeolithe, Calciumcarbonat, Bariumsulfat, weiterhin Aktivkohle, Ruß. Ebenfalls geeignet sind organische Polymere als Trägermaterial, insbesondere 25 solche, die das Übergangsmetall komplexieren können, z.B. Polymere mit tertiären Aminogruppen, Pyridin-Gruppen, Imidazol-Gruppen oder Polymere mit tertiären Phosphin-Gruppen.

Die Menge an Übergangsmetall ist nicht kritisch. Natürlich wird 30 man aus Kostengründen eher eine geringe Menge, z.B. von 0,1 bis 20 Mol-%, insbesondere 0,5 bis 10 Mol-%, bezogen auf das Arylhalogenid II einsetzen. Selbstverständlich kann man auch grössere Mengen, z.B. 50, 100 oder 200 Mol-%, bezogen auf 1 Mol Arylhalogenid II einsetzen.

35

Für das erfindungsgemässe Verfahren sind alle inerten Basen geeignet, die den bei der Umsetzung freiwerdenden Halogenwasserstoff insbesondere Bromwasserstoff zu binden vermögen. Beispiele für geeignete Basen sind Amine, vorzugsweise tertiäre Amine, insbesondere 40 sondere Trialkylamine wie Triethylamin, Triethanolamin, cyclische Amine wie N-Methylpiperidin, Triethylendiamin (= 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan), 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en oder N,N'-Dimethylpiperazin, heteroaromatische Amine wie Pyridin und substituierte Pyridine, weiterhin 45 Alkalicarbonat oder -hydrogencarbonat, oder tetraalkyl-

22

substituierte Harnstoffderivate wie Tetra-C₁-C₄-alkylharnstoff, z.B. Tetramethylharnstoff.

Die Menge an Base ist nicht kritisch, üblicherweise wird man die
5 Base in einer Menge von wenigstens 1 Mol pro Mol Arylhalogenid II, z.B. in einer Menge von 1 bis 10 Mol, insbesondere 1 bis 5 Mol verwenden. Selbstverständlich kann man die Base auch als Lösungs- oder Verdünnungsmittel für die Reaktanden verwenden. Bei
10 gleichzeitiger Verwendung der Base als Lösungsmittel, wird die Menge in der Regel so bemessen, daß die Reaktionspartner gelöst sind, wobei man aus Praktikabilitätsgründen unnötig hohe Überschüsse vermeidet, um Kosten zu sparen, kleine Reaktionsgefäße einsetzen zu können und den Reaktionspartnern maximalen Kontakt zu gewährleisten.

15

Es kann aber auch je nach Art der Ausgangsstoffe und der verwendeten Katalysatoren von Vorteil sein, anstelle des Reaktionspartners oder der Base ein anderes inertes Lösungsmittel zu verwenden.

20

Als inerte Lösungsmittel kommen beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xylole, Cumol, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Pentan oder Cyclohexan, halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Di-, Tri und Tetrachlormethan,
25 1,2-Dichlorethan und 1,1-Dichlorethan, Ether wie Methyl-tert.-butylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Dimethoxyethan, substituierte Amide wie Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon, persubstituierte Harnstoffe wie Tetra-C₁-C₄-alkylharnstoffe oder Nitrile wie Benzonitril oder Acetonitril sowie Mischungen der vorgenannten
30 Lösungsmittel in Betracht. Bevorzugte Lösungsmittel sind aromatische Kohlenwasserstoffe oder Lösungsmittelmischungen mit einem hohen Anteil an aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Weiterhin hat es sich bewährt, wenn man das erfindungsgemäße
35 Verfahren in Gegenwart von Lithiumionen durchführt. Als Lithiumquellen kommen insbesondere Lithiumsalze wie Lithiumhalogenide, z.B. Lithiumchlorid, weiterhin basische Lithiumsalze wie Lithiumcarbonat, Lithiumacetat oder Lithiumhydroxid in Betracht. In diesen bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens
40 verwendet man in der Regel 0,1 bis 10 Mol, insbesondere 0,2 bis 5 Mol und besonders bevorzugt 0,5 bis 2 Mol Lithiumionen pro Mol Arylhalogenid.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden Arylhalogenid II und die
45 Verbindungen III bzw. III' oder III'' in der Regel in etwa stöchiometrischer Menge eingesetzt, wobei ein Überschuss einer Komponente von bis zu 50 Mol-%, bezogen auf die im Unterschuss vor-

23

liegende Komponente in der Regel keine Nachteile mit sich bringt. Vorzugsweise setzt man das Diketon III bzw. seine Tautomeren III' oder III" in etwa equimolarer Menge oder im Überschuss ein.

5 Während der Umsetzung wird der Kohlenmonoxiddruck so eingestellt, daß immer ein Überschuß an Kohlenmonoxid, bezogen auf das Arylhalogenid vorliegt. Vorzugsweise liegt der Kohlenmonoxidpartialdruck bei Raumtemperatur bei 1 bis 250 bar, insbesondere 5 bis 150 bar CO.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in der Regel bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 300°C, vorzugsweise bei 50 bis 250°C insbesondere bei 100 bis 200°C kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt. Bei diskontinuierlichem Betrieb wird zweckmä-

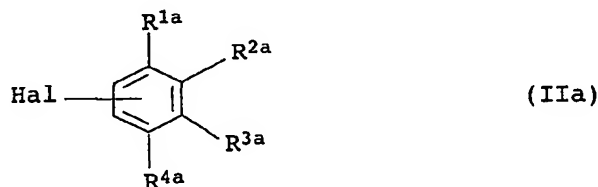
15 ßigerweise zur Aufrechterhaltung eines konstanten Druckes kontinuierlich Kohlenmonoxid auf das Umsetzungsgemisch aufgepreßt.

Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich auf eine Vielzahl unterschiedlicher Substratverbindungen II und III anwenden. Bevor-

20 zugt bedeutet Hal in Formel II Brom oder Iod und insbesondere Brom.

Als Arylhalogenide II sind beispielsweise solche Verbindungen zu nennen, die durch die allgemeine Formel IIa

25



30

repräsentiert wird, worin Hal für Chlor, Brom oder Iod, vorzugsweise Brom oder Iod, und insbesondere Brom steht, Hal vorzugsweise dem Rest R^{1a} benachbart ist, und

35

R^{1a} und R^{4a} unabhängig voneinander für Wasserstoff,

Halogen, insbesondere Fluor oder Chlor, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy,

40 C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio, Hydroxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Halogenalkylthio-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl-C₁-C₆-alkyl,

45 C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylamino-C₁-C₆-alkyl, oder Di-(C₁-C₆-alkyl)amino-C₁-C₆-alkyl stehen und

24

- R^{2a} und R^{3a} einen anellierten 5- oder 6-gliedrigen, gesättigten oder ungesättigten Heterocyclus bilden, der 1, 2 oder 3 Heteroatome, ausgewählt unter N, S und O aufweisen kann, wobei
- 5 Schwefelatome im Heterocyclus auch als Sulfoxid oder Sulfon vorliegen können,
- Stickstoffatome und Kohlenstoffatome im Heterocyclus ein Wasserstoffatom oder einen Substituenten aufweisen, der ausgewählt ist unter Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Amino,
- 10 C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Aminoalkyl, Hydroxy- C_1 - C_6 -alkyl, C_1 - C_6 -Alkylcarbonyl, C_1 - C_6 -Alkylcarbonyloxy, C_1 - C_6 -Alkyloxy-carbonyl, C_1 - C_6 -Alkoxy- C_1 - C_6 -alkyl, C_1 - C_6 -Alkyl-carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy,
- 15 C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Alkynyl, C_1 - C_6 -Hydroxyalkoxy, C_1 - C_6 -Alkoxy- C_1 - C_6 -alkoxy, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkoxy, C_1 - C_6 -Alkylthio, C_1 - C_6 -Halogenalkylthio, C_1 - C_6 -Hydroxyalkylthio, C_1 - C_6 -Alkoxy- C_1 - C_6 -alkylthio,
- 20 Phenyl, Phenyl- C_1 - C_6 -alkyl, Phenylcarbonyl, Phenylcarbonyloxy, Phenoxy-carbonyl, 5-, 6- oder 7-gliedriges Heterocyclyl, Phenoxy, Phenylamino, Diphenylamino, Heterocyclyl- C_1 - C_6 -alkyl, Heterocycliloxy, Heterocyclylcarbonyl, Heterocycliloxy-carbonyl, Heterocyclylcarbonyloxy, wobei die Phenyl- und Heterocyclylgruppen der 14 letztgenannten Reste ihrerseits partiell
- 25 oder vollständig halogeniert und/oder einen, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt unter Nitro, Cyano, Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy und C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, tragen können, C_1 - C_6 -Alkylamino, Di- C_1 - C_6 -alkylamino,
- 30 C_3 - C_6 -Cycloalkylamino, wobei die Alkyl- und Cycloalkylgruppen der drei letztgenannten Reste teilweise oder vollständig halogeniert und/oder ein bis drei Substituenten, ausgewählt unter C_1 - C_4 -Alkoxy oder Hydroxy tragen können,
- 35 Kohlenstoffringlieder auch als Carbonylfunktion, Thiocarbonylfunktion, Oxim- oder Oximetherfunktion vorliegen können; oder
- R^{1a} und R^{2a} oder R^{3a} und R^{4a} einen anellierten 5- oder 6-gliedrigen, gesättigten oder ungesättigten Heterocyclus bilden, der
- 40 1, 2 oder 3 Heteroatome, ausgewählt unter N, S und O aufweisen kann, wobei die Ringatome des Heterocyclus in der oben beschriebenen Weise substituiert sein können; und
- 45 die verbleibenden Reste R^{1a} , R^{2a} , R^{3a} und R^{4a} unabhängig voneinander die für R^{1a} genannten Bedeutungen aufweisen, oder

25

R^{2a} für Wasserstoff oder 5-, 6- oder 7-gliedriges Heterocyclyl steht, das 1, 2 oder 3 Heteroatome, ausgewählt unter N, S und O aufweist, wobei die Ringatome des Heterocyclus in der oben beschriebenen Weise substituiert sein können; und

5

R^{1a}, R^{3a} und R^{4a} unabhängig voneinander die zuvor für R^{1a} genannten Bedeutungen aufweisen.

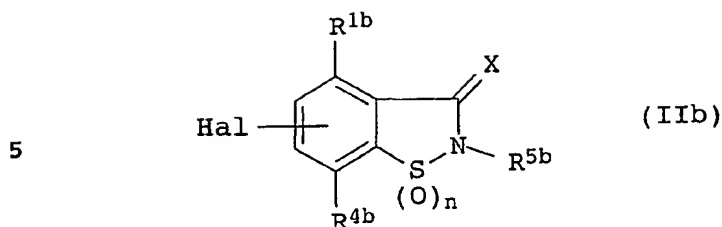
Als anellierte 5- oder 6-gliedrige Heterocyclen sind beispielsweise Pyrrol, 2,3-Dihydropyrrol, 2,5-Dihydropyrrol, Pyrazol, 2,3-Dihydropyrazol, Imidazol, 2,3-Dihydroimidazol, Triazol, Furan, 2,3- und 2,5-Dihydrofuran, Oxazol, 2,3-Dihydrooxazol, Isoxazol, 2,3-Dihydroisoxazol, Thiophen, 2,3- und 2,5-Dihydrothiophen, Thiazol, 2,3-Dihydrothiazol, Isothiazol, 2,3-Dihydroisothiazol, Pyridin, 1,2-, 2,3- und 3,4-Dihydropyrimidin sowie Tetrahydropyridin zu nennen. Anellierte Carbocyclen sind beispielsweise Cyclopenten, Cyclopentadien, Cyclohexen, Cyclohexadien, Benzol, Cyclohepten.

20 Somit bilden beispielsweise R^{1a} und R^{2a} oder R^{3a} und R^{4a} mit dem Benzolring, an den sie gebunden sind, einen Indol-, Isoindol-, Benzofuran-, Isobenzofuran-, Benzo-[a]-thiophen-, Benzo-[b]-thiophen-, Benzimidazol-, Benzoxazol-, Benzthiazol-, Benzisothiazol-, Benztriazol-, Chinolin-, Isochinolin-, Chinoxalin-, Chroman-, 25 Thiochroman-, Chromen-, Thiochromen-, Indan-, Inden- oder Naphthalin-Ring, oder ein partiell am anellierten Ring hydriertes Derivat davon.

Selbstverständlich können die heterocyclischen Strukturen auch teilweise hydriert, die N- und/oder C-Ringatome in der oben beschriebenen Weise substituiert sein. Kohlenstoffringglieder können auch als Carbonylfunktion, Thiocarbonylfunktion, Oxim- oder Oximetherfunktion vorliegen wie in Chroman-4-on, Thiochroman-4-on, Benzoisothiazolon, und Ring-Schwefelatome als Sulfoxid oder Sulfon vorliegen, wie in Benzothiophen-S-oxid, Benzothiophen-S,S-dioxid, Benzothiazol-S-oxid, Benzothiazol-S,S-dioxid, Thiochroman-S-oxid und Thiochroman-S,S-dioxid.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens werden Arylhalogenide der allgemeinen Formel IIb eingesetzt:

26



10 worin Hal die zuvor genannten Bedeutungen und R^{1b} die zuvor für R^{1a} und R^{4b} die zuvor für R^{4a} genannten Bedeutungen aufweisen, Hal vorzugsweise R^{1b} benachbart ist, R^{1b} vorzugsweise für Halogen, insbesondere Fluor oder Chlor, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy und C₁-C₄-Halogenalkoxy steht, R^{4b} vorzugsweise Was-
 15 serstoff, Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy bedeutet,

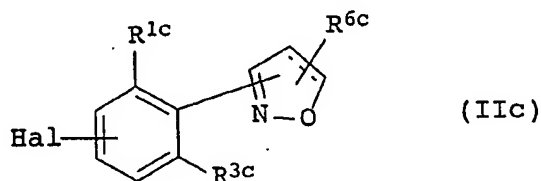
R^{5b} für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkyl-carbonyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alki-
 20 nyl, C₁-C₆-Hydroxyalkoxy, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkoxy, C₃-C₈-Cy-
 cloalkyl, Phenyl, Phenyl-C₁-C₆-alkyl steht, wobei Phenyl in
 den zwei letztgenannten Gruppen einen, zwei oder drei Substi-
 tuenten, ausgewählt unter Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy,
 C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy und C₁-C₄-Haloge-
 25 nalkoxy, tragen kann, und insbesondere C₁-C₄-Alkyl, Phenyl
 oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl bedeutet, wobei Phenyl unsubstituiert
 oder in der zuvor beschriebenen Weise substituiert sein kann;

n für 0, 1 oder 2 steht und

30 X Sauerstoff oder Schwefel, insbesondere Sauerstoff bedeutet.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsge-
 mässen Verfahrens werden Arylhalogenide der allgemeinen Formel
 IIc eingesetzt, worin

35



Hal die zuvor genannten Bedeutungen aufweist und vorzugsweise R^{1c}
 benachbart ist, R^{1c} die für R^{1a} genannten Bedeutungen hat, und
 45 vorzugsweise für Halogen, insbesondere Fluor oder Chlor,

27

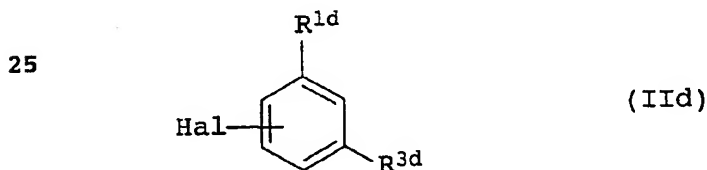
C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy und C₁-C₄-Halogenalkoxy steht,

5 R^{3c} für Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Halogenalkoxy steht, und insbesondere C₁-C₆-Alkylsulfonyl und speziell Chlor, Fluor, Methyl, Methoxy oder Methylsulfonyl bedeutet,

10 eine Doppelbindung oder vorzugsweise eine Einfachbindung bedeutet und

R^{6c} für Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl steht. Substituiertes C₁-C₄-Alkyl heisst hier vorzugsweise Halogenalkyl wie vorstehend definiert, z.B. Fluormethyl, Chlormethyl, Difluormethyl, Chlordifluormethyl, Trifluormethyl, oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl wie vorstehend definiert, z.B. Methoxymethyl.

20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens werden Arylhalogenide der allgemeinen Formel IIId eingesetzt,



30

worin

Hal die zuvor genannten Bedeutungen aufweist und vorzugsweise R^{1d} benachbart ist, R^{1d} die für R^{1a} genannten Bedeutungen hat, und vorzugsweise für Halogen, insbesondere Fluor oder Chlor, C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy und C₁-C₄-Halogenalkoxy steht,

40 R^{3d} für Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Halogenalkoxy steht, und insbesondere C₁-C₆-Alkylsulfonyl und speziell Chlor, Fluor, Methyl, Methoxy oder Methylsulfonyl bedeutet.

45

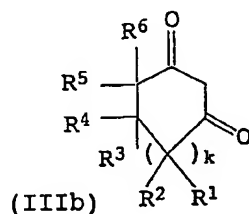
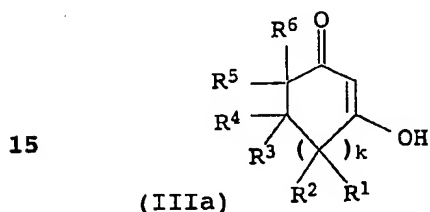
28

Selbstverständlich kann man im erfindungsgemässen Verfahren auch ein unsubstituiertes Halogenbenzol wie Brombenzol oder ein Halogenpyridin wie 2-, 3- oder 4-Brompyridin als Verbindung II einsetzen.

5

Vorzugsweise werden im erfindungsgemässen Verfahren als 1,3-Diketon der allgemeinen Formel III (bzw. als Tautomer III' oder III'') cyclische oder bicyclische 1,3-Diketone eingesetzt, die den allgemeinen Formeln IIIa oder IIIb gehorchen:

10



20 worin k für 0, 1 oder 2 steht und vorzugsweise 1 bedeutet, und die Variablen R¹ bis R⁶ folgende Bedeutung haben:

- R¹, R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl, oder C₁-C₄-Alkoxycarbonyl;
- 25 R², R⁴, R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl, C₁-C₄-Alkoxy wie Methoxy oder C₁-C₄-Alkylthio wie Methylthio;
- 30 R³ Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, Di-(C₁-C₆-alkoxy)-methyl, (C₁-C₆-Alkoxy)-(C₁-C₆-alkylthio)-methyl, Di-(C₁-C₆-alkylthio)methyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, C₁-C₆-Halogenalkoxycarbonyl; insbesondere Wasserstoff oder Methyl,
- 40 1,3-Dioxolan-2-yl, 1,3-Dioxan-2-yl, 1,3-Oxathiolan-2-yl, 1,3-Oxathian-2-yl, 1,3-Dithiolan-2-yl oder 1,3-Dithian-2-yl, wobei die sechs letztgenannten Reste durch einen bis drei C₁-C₄-Alkylreste substituiert sein können; oder

45

29

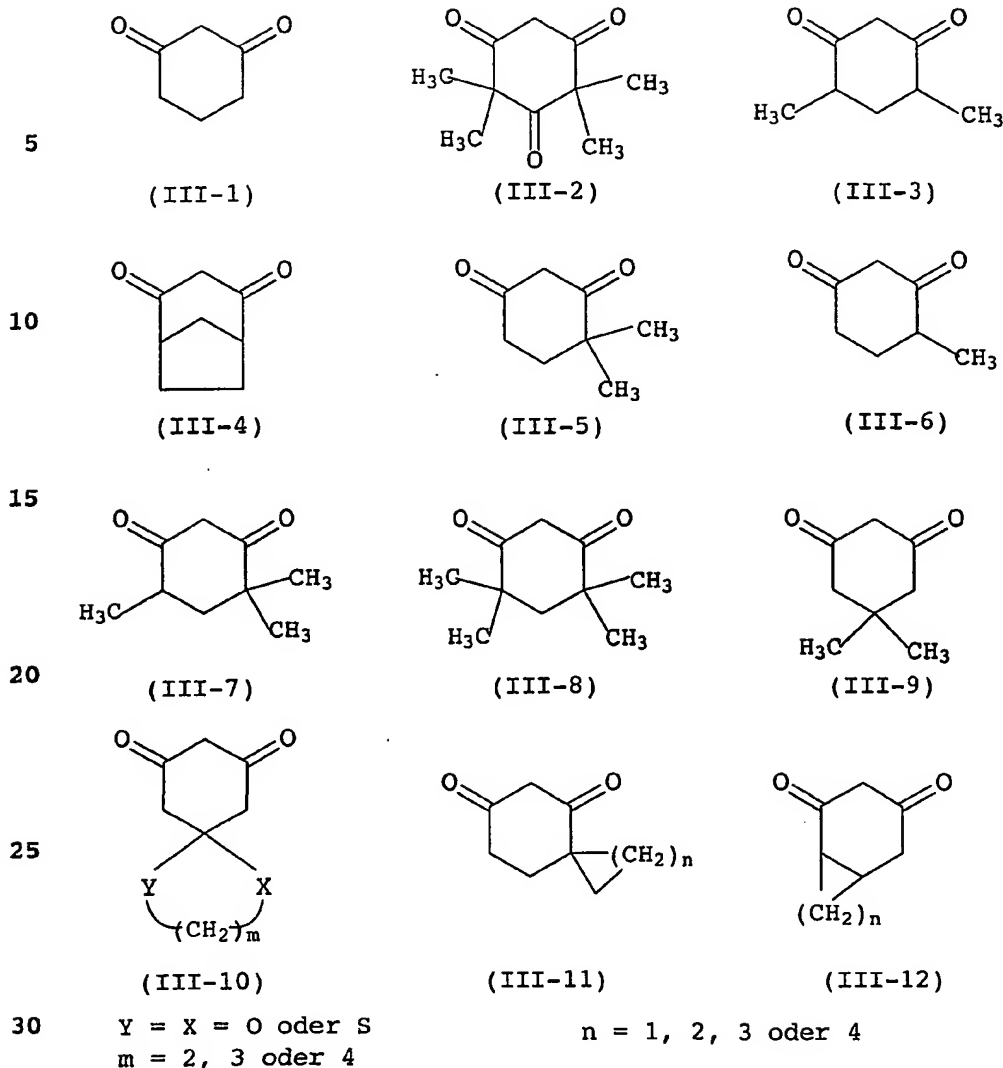
- 5 R^2 und R^4 oder R^4 und R^6 bilden gemeinsam eine π -Bindung oder eine C_1 - C_5 -Alkandiylkette, die eine π -Bindung aufweisen und/oder einen, zwei oder drei Reste aus folgender Gruppe tragen kann: Halogen, Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl; oder
- 10 R^5 und R^6 bilden gemeinsam eine C_1 - C_5 -Alkandiylkette, die eine π -Bindung aufweisen und/oder einen, zwei oder drei Reste aus folgender Gruppe tragen kann: Halogen, Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl; oder
- 15 R^2 und R^6 bilden gemeinsam eine C_1 - C_4 -Alkandiylkette, die eine π -Bindung aufweisen und/oder einen zwei oder drei Reste aus folgender Gruppe tragen kann: Halogen, Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl, und die vorzugsweise unsubstituiert ist; oder
- 20 R^3 und R^4 bilden gemeinsam eine Kette der Formel
-O-(CH₂)_p-O-, -O-(CH₂)_p-S-, -S-(CH₂)_p-S-, -O-(CH₂)_q-
oder -S-(CH₂)_q-, worin p für 2, 3, 4 oder 5, vorzugsweise 2 oder 3, und q für 2, 3, 4, 5 oder 6 stehen,
25 und die durch einen, zwei oder drei Reste aus folgender Gruppe substituiert sein kann: Halogen, Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl und vorzugsweise unsubstituiert ist; oder
- 30 R^3 und R^4 bilden gemeinsam mit dem Kohlenstoff, an dem sie gebunden sind, eine Carbonyl- oder Thiocarbonylgruppe.

35 Beispiele für bevorzugte cyclische Diketone der Formel IIIa bzw. IIIb sind die Cyclohexan-1,3-dione der Formeln III-1 bis III-12:

40

45

30



Die Aufarbeitung der erfindungsgemässen Umsetzung von Arylhalogenid II mit dem 1,3-Diketon III kann in an sich bekannter Weise

35 erfolgen. Beispielsweise kann die Reaktionsmischung, vorzugsweise bei vermindertem Druck, zur Trockne eingeeengt werden. Der Rückstand wird dann in der Regel aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert und/oder chromatographisch gereinigt, wobei das zur Umkristallisation verwendete Lösungsmittel sowie die bei der

40 Chromatographie eingesetzte stationäre Phase und die mobile Phase (Eluent) sich selbstverständlich nach Art der Ausgangsverbindungen richtet und vom Fachmann in einfacher Weise durch Routineversuche ermittelt werden können. Als stationäre Phase wird in vielen Fällen Kieselgel oder Aluminiumoxid geeignet sein. Als Eluent

45 kommen beispielsweise aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe wie n-Hexan oder Cyclohexan oder deren Mischungen mit polaren Lösungsmitteln wie Ethern, oder Estern, z.B. Essig-

31

säureethylester, in Betracht. Selbstverständlich kann die Reaktionsmischung auch wässrig extraktiv aufgearbeitet werden um Salze, z.B. die bei der Umsetzung anfallenden Säureadditionssalze von Halogenwasserstoff mit der eingesetzten Base oder Katalysatoren, 5 zu entfernen.

Das erfindungsgemässe Verfahren liefert die β -Ketoenolester der allgemeinen Formel I in guten Ausbeuten. Sein grosser Vorteil ist insbesondere darin zu sehen, dass anstelle der z.T. aufwendig 10 herzustellenden Arylcarbonsäuren Ar-COOH die besser zugänglichen Arylhalogenide der Formel II eingesetzt werden können.

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhaltenen β -Ketoenolester der allgemeinen Formel I werden in der Regel in einer weiteren Reaktion in die 2-Aroyl-substituierten 1,3-Diketone der Formel X durch Behandlung von I mit einer Base und einer katalytisch aktiven Menge wenigstens einer Cyanid-Verbindung umgelagert. Hierzu können die β -Ketoenolester I als isolierte Reinsubstanz, als isoliertes Rohprodukt der vorstehend beschriebenen Umsetzung oder in der Reaktionsmischung der vorstehenden Umsetzung 20 ohne vorherige Isolierung eingesetzt werden. Beispielsweise kann man die nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhaltene Reaktionsmischung direkt nach Entfernen des Kohlenmonoxids mit einer Base und einer katalytisch aktiven Menge wenigstens einer Cyanid- 25 Verbindung versetzen und so die Umlagerung von I in die Verbindung X einleiten.

Die Umlagerung der β -Ketoenolester I zu den Verbindungen der Formel X erfolgt in der Regel bei Temperaturen von 20 bis 100°C in 30 einem Lösungsmittel und in Gegenwart einer Base sowie gegebenenfalls mit Hilfe einer Cyanoverbindung als Katalysator.

Als Lösungsmittel können z.B. Acetonitril, Methylenchlorid, 1,2-Dichlorethan, Dioxan, Essigsäureethylester, Toluol oder Gemische hiervon verwendet werden. Bevorzugte Lösungsmittel sind 35 Acetonitril und Dioxan und deren Mischungen.

Geeignete Basen sind die vorstehend genannten tertiären Amine wie Triethylamin und Pyridin, Erdalkali- oder Alkalicarbonat, wie 40 Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat, die vorzugsweise in äquimolarer Menge oder bis zu einem vierfachen Überschuß, bezogen auf den β -Ketoenolester der Formel I, eingesetzt werden. Bevorzugt werden Triethylamin oder Alkalicarbonat verwendet, vorzugsweise in doppelt äquimolaren Verhältnis in Bezug auf den Ester.

32

Als Cyanoverbindungen sind beispielsweise anorganische Cyanide, wie Natriumcyanid oder Kaliumcyanid und organische Cyanoverbindungen, die Cyanidionen freisetzen können, z.B. Cyanhydrine aliphatischer Ketone wie Acetoncyanhydrin oder Trialkylsilylcyanide wie Trimethylsilylcyanid geeignet. Sie werden vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 50 Molprozent, insbesondere 5 bis 25 Mol-%, bezogen auf den β -Ketoenolester I, eingesetzt. Vorzugsweise werden Acetoncyanhydrin oder Trimethylsilylcyanid, z.B. in einer Menge von 5 bis 25, vorzugsweise etwa 10 bis 20 Molprozent, bezogen auf den β -Ketoenolester I, eingesetzt.

Die Aufarbeitung kann in an sich bekannter Weise erfolgen. Das Reaktionsgemisch der Umlagerung wird beispielsweise mit verdünnter Mineralsäure, z.B. 5 %ige Salzsäure oder Schwefelsäure, angesäuert, mit einem organischen Lösungsmittel, z.B. Methylenchlorid oder Essigsäureethylester extrahiert. Der organische Extrakt kann zur Entfernung von Verunreinigungen mit einer Base wie 5-10%iger Alkalicarbonatlösung, z.B. Natriumcarbonat- oder Kaliumcarbonatlösung extrahiert werden. Die wäßrige Phase wird angesäuert und der sich bildende Niederschlag abgesaugt und/oder mit Methylenchlorid oder Essigsäureethylester extrahiert, getrocknet und eingeeengt. Gegebenenfalls wird der Rückstand umkristallisiert und/oder chromatographisch in der oben beschriebenen Weise weiter gereinigt.

25

Die im folgenden angegebenen Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

I. β -Ketonenolester

30

Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung von 5-Brom-2,4-dimethylsaccharin (5-Brom-2,4-dimethyl-1,2-benzoisothiazol-3-(2H)-on-1,1-dioxid = Verbindung der Formel IIb mit $R^{1b} = R^{5b} = \text{Methyl}$, $R^{4b} = \text{Wasserstoff}$, $X = O$, $n = 2$ und $\text{Hal} = \text{Brom}$) mit Cyclohexan-1,3-dionen der Formel IIIa im Laborautoklaven (Beispiele 1 bis 3)

35

1 g (3,6 mmol) 5-Brom-2,4-dimethylsaccharin, 4,3 mmol (1,2 eq.) 1,3-Diketon, 0,1 g Bis(triphenylphosphin)palladiumdichlorid, 0,15 g (3,6 mmol) Lithiumchlorid, 0,73 g (7,2 mmol) Triethylamin wurden in einem Laborautoklaven in 100 ml Lösungsmittel vorgelegt. Anschliessend spülte man den Gasraum des Autoklaven 1 bis 6 mal mit Kohlenmonoxid, erwärmte auf 140°C und stellte dann einen Kohlenmonoxid-Druck von 20 bar ein. Man behielt die Temperatur und Druck 12 h bis 24 h bei,

45

33

kühlte ab, entspannte auf Normaldruck und engte die Reaktionsmischung zur Trockne ein.

5 Zur Aufarbeitung nach Methode A wurde der Rückstand an Kieselgel mit einem Cyclohexan-Ethylacetat-Gradienten (100/0 bis 60/40 v/v) chromatographiert.

10 Zur Aufarbeitung nach Methode B wurde der Rückstand in Ethylacetat aufgenommen, 3 mal mit 5 gew.-%igem wässrigen Natriumcarbonat, 2 mal mit 10 gew.-%iger Salzsäure und 2 mal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumcarbonat getrocknet und zur Trockne im Vakuum eingengt.

15 Man erhielt den jeweiligen β -Ketoenolester der 2,4-Dimethylsaccharin-5-carbonsäure als zähes Öl oder als weissen Feststoff.

20 Die Authentizität der erhaltenen Verbindungen wurde mittels ^1H -NMR-Spektrum überprüft. Die Einsatzmaterialien und Ergebnisse der Umsetzung sind in Tabelle 1 angegeben:

Tabelle 1:

25	Beispiel	Diketon	Lösungsmittel	Aufarbeitung	Ausbeute [%] ¹⁾
	1	III-9	Toluol	A	17,6
	2	III-4	Toluol	B	77,7
	3	III-4	Dioxan	B	63

30 1) bezogen auf 5-Brom-2,4-dimethylsaccharin

Beispiel 4:

35 10 g (36 mmol) 5-Brom-2,4-dimethylsaccharin, 5 g (36 mmol) Bicyclo[3.2.1]-1,3-dioxooctan (Diketon III-4), 1 g Bis(triphenylphosphin)palladiumdichlorid, 1,5 g (3,6 mmol) Lithiumchlorid und 7,3 g (72 mmol) Triethylamin wurden in einem 1-L Autoklaven in 700 ml Toluol vorgelegt und inertisiert. Anschließend spülte man den Gasraum des Autoklaven mit Kohlenmonoxid, erwärmte auf 140°C und stellte dann einen Kohlenmonoxid-Druck von 20 bar ein. Man behielt die Temperatur und Druck 24 h bei, kühlte ab und entspannte auf Normaldruck.

45 Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionsmischung je 3 mal mit 5 gew.-%igem wässrigen Natriumcarbonat, mit 10 gew.-%iger Salzsäure und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockne im Vakuum ein-

geengt. Man erhielt 10,4 g 5-[(Bicyclo[3.2.1]-3-oxoocten-1-yl)oxycarbonyl]-2,4-dimethylsaccharin als zähes Öl.

Beispiel 5:

5
1-Brom-2,4-dichlorbenzol und 4,4,6,6-Tetramethyl-1,3,5-trioxocyclohexan (Diketon III-2) wurden in Gegenwart von Bis(triphenylphosphin)palladiumdichlorid, Lithiumchlorid und Triethylamin auf die für Beispiel 4 beschriebene Weise in den
10 dort angegebenen Mengenverhältnissen umgesetzt. Man erhielt nach Aufarbeitung (4,4,6,6-Tetramethyl-3,5-dioxo-cyclohexen-1-yl)-2,4-dichlorbenzoat in einer Ausbeute von 30 %.

Beispiel 6:

15
1-Brom-2,4-dichlorbenzol und 4,6-Dimethyl-1,3-dioxocyclohexan (Diketon III-3) wurden in Gegenwart von Bis(triphenylphosphin)palladiumdichlorid, Lithiumchlorid und Triethylamin auf die für Beispiel 4 beschriebene Weise in den dort angegebenen
20 Mengenverhältnissen umgesetzt. Man erhielt nach Aufarbeitung (4,6-Dimethyl-3-dioxocyclohex-1-en-1-yl)-2,4-dichlorbenzoat in einer Ausbeute von 27 %.

Beispiel 8:

25
1-Brom-2-methyl-4-methylsulfonyl-3-(4',5'-dihydrooxazol-3-yl)benzol wurde mit (36 mmol) 5,5-Dimethyl-1,3-dioxocyclohexan (Diketon III-9) in Gegenwart von Bis(triphenylphosphin)palladiumdichlorid, Lithiumchlorid und Triethylamin auf
30 die für Beispiel 4 beschriebene Weise in den dort angegebenen Mengenverhältnissen umgesetzt. Man erhielt nach Aufarbeitung 1-(5,5-Dimethyl-3-oxocyclohex-1-en-1-yl)oxycarbonyl-2-methyl-4-methylsulfonyl-3-(4',5'-dihydrooxazol-3-yl)benzol in einer Ausbeute von 35 %.

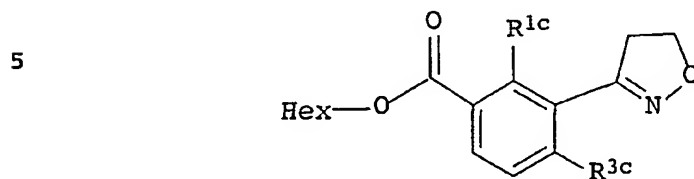
35

Beispiel 9:

1-Brom-2-methyl-4-methylsulfonyl-3-(4',5'-dihydrooxazol-3-yl)benzol wurde mit Cyclohexan-1,3-dion (Diketon III-1) in Gegenwart von Bis(triphenylphosphin)palladiumdichlorid, Lithiumchlorid und Triethylamin auf die für Beispiel 4 beschriebene Weise in den dort angegebenen Mengenverhältnissen
40 umgesetzt. Man erhielt nach Aufarbeitung 1-(3-Oxocyclohex-1-en-1-yl)oxycarbonyl-2-methyl-4-methylsulfonyl-3-(4',5'-dihydrooxazol-3-yl)benzol.
45

35

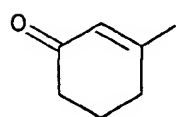
Auf die in Beispiel 8 und 9 beschriebene Weise lassen sich ausserdem die β -Ketoenolester der nachstehenden Formel



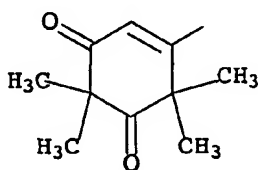
10

herstellen, worin Hex, R^{1c} und R^{3c} jeweils die in Tabelle 2 angegebene Bedeutung haben. Hex steht dabei für einen der nachfolgend definierten Cyclohexenon-Reste Hex-1 bis Hex-5

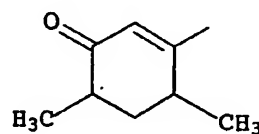
15



(Hex-1)

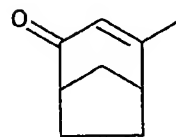


(Hex-2)

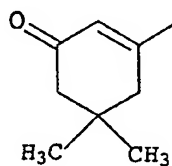


(Hex-3)

20



(Hex-4)



(Hex-5)

25

Tabelle 2:

30

35

40

45

Beispiel	Hex	R^{1c}	R^{3c}
8	Hex-5	CH_3	SO_2CH_3
9	Hex-1	CH_3	SO_2CH_3
10	Hex-5	F	Cl
11	Hex-5	F	F
12	Hex-5	F	OCH_3
13	Hex-5	F	CH_3
14	Hex-5	F	SO_2CH_3
15	Hex-5	CH_3	Cl
16	Hex-5	CH_3	F
17	Hex-5	CH_3	OCH_3
18	Hex-5	CH_3	CH_3
19	Hex-5	OCH_3	Cl
20	Hex-5	OCH_3	F
21	Hex-5	OCH_3	OCH_3
22	Hex-5	OCH_3	CH_3
23	Hex-5	OCH_3	SO_2CH_3
24	Hex-5	Cl	Cl
25	Hex-5	Cl	F

36

	Beispiel	Hex	R ^{1c}	R ^{3c}
	26	Hex-5	Cl	OCH ₃
	27	Hex-5	Cl	CH ₃
	28	Hex-5	Cl	SO ₂ CH ₃
5	29	Hex-1	F	Cl
	30	Hex-1	F	F
	31	Hex-1	F	OCH ₃
	32	Hex-1	F	CH ₃
	33	Hex-1	F	SO ₂ CH ₃
10	34	Hex-1	CH ₃	Cl
	35	Hex-1	CH ₃	F
	36	Hex-1	CH ₃	OCH ₃
	37	Hex-1	CH ₃	CH ₃
	38	Hex-1	OCH ₃	Cl
	39	Hex-1	OCH ₃	F
15	40	Hex-1	OCH ₃	OCH ₃
	41	Hex-1	OCH ₃	CH ₃
	42	Hex-1	OCH ₃	SO ₂ CH ₃
	43	Hex-1	Cl	Cl
	44	Hex-1	Cl	F
20	45	Hex-1	Cl	OCH ₃
	46	Hex-1	Cl	CH ₃
	47	Hex-1	Cl	SO ₂ CH ₃
	48	Hex-2	F	Cl
	49	Hex-2	F	F
	50	Hex-2	F	OCH ₃
25	51	Hex-2	F	CH ₃
	52	Hex-2	F	SO ₂ CH ₃
	53	Hex-2	CH ₃	Cl
	54	Hex-2	CH ₃	F
	55	Hex-2	CH ₃	OCH ₃
30	56	Hex-2	CH ₃	CH ₃
	57	Hex-2	CH ₃	SO ₂ CH ₃
	58	Hex-2	OCH ₃	Cl
	59	Hex-2	OCH ₃	F
	60	Hex-2	OCH ₃	OCH ₃
	61	Hex-2	OCH ₃	CH ₃
35	62	Hex-2	OCH ₃	SO ₂ CH ₃
	63	Hex-2	Cl	Cl
	64	Hex-2	Cl	F
	65	Hex-2	Cl	OCH ₃
	66	Hex-2	Cl	CH ₃
40	67	Hex-2	Cl	SO ₂ CH ₃
	68	Hex-3	F	Cl
	69	Hex-3	F	F
	70	Hex-3	F	OCH ₃
	71	Hex-3	F	CH ₃
	72	Hex-3	F	SO ₂ CH ₃
45	73	Hex-3	CH ₃	Cl
	74	Hex-3	CH ₃	F
	75	Hex-3	CH ₃	OCH ₃
	76	Hex-3	CH ₃	CH ₃

37

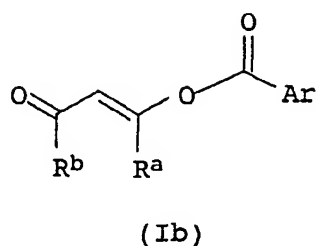
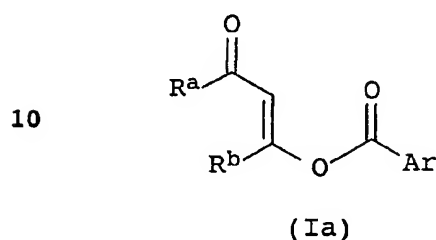
	Beispiel	Hex	R ^{1c}	R ^{3c}
	77	Hex-3	CH ₃	SO ₂ CH ₃
	78	Hex-3	OCH ₃	Cl
	79	Hex-3	OCH ₃	F
5	80	Hex-3	OCH ₃	OCH ₃
	81	Hex-3	OCH ₃	CH ₃
	82	Hex-3	OCH ₃	SO ₂ CH ₃
	83	Hex-3	Cl	Cl
	84	Hex-3	Cl	F
	85	Hex-3	Cl	OCH ₃
10	86	Hex-3	Cl	CH ₃
	87	Hex-3	Cl	SO ₂ CH ₃
	88	Hex-4	F	Cl
	89	Hex-4	F	F
	90	Hex-4	F	OCH ₃
15	91	Hex-4	F	CH ₃
	92	Hex-4	F	SO ₂ CH ₃
	93	Hex-4	CH ₃	Cl
	94	Hex-4	CH ₃	F
	95	Hex-4	CH ₃	OCH ₃
	96	Hex-4	CH ₃	CH ₃
20	97	Hex-4	CH ₃	SO ₂ CH ₃
	98	Hex-4	OCH ₃	Cl
	99	Hex-4	OCH ₃	F
	100	Hex-4	OCH ₃	OCH ₃
	101	Hex-4	OCH ₃	CH ₃
25	102	Hex-4	OCH ₃	SO ₂ CH ₃
	103	Hex-4	Cl	Cl
	104	Hex-4	Cl	F
	105	Hex-4	Cl	OCH ₃
	106	Hex-4	Cl	CH ₃
30	107	Hex-4	Cl	SO ₂ CH ₃

II. 2-Aroyl-1,3-diketone

Die Umlagerung der nach den unter I hergestellten Verbindungen kann beispielsweise nach Beispiel C) 17, S. 19 der WO 96/05182 erfolgen, auf das hiermit Bezug genommen wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von β -Ketoenolestern der allgemeinen Formel Ia oder Ib



15 worin

R^a, R^b unabhängig voneinander für C₁-C₆-Alkyl oder C₃-C₈-Cycloalkyl stehen, oder

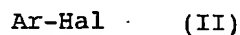
20 R^a und R^b zusammen für C₂-C₄-Alkandiyl oder C₅-C₇-Cycloalkandiyl stehen, wobei die drei vorgenannten Gruppen substituiert oder unsubstituiert sein können, und/oder einen anellierten 3-, 4-, 5- oder 6-gliedrigen gesättigten Carbocyclus, einen spiro-verküpften 3-, 4-, 5-, 6- oder
25 7-gliedrigen gesättigten Carbocyclus, einen spiro-verküpften 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-gliedrigen gesättigten Heterocyclus mit 1 oder 2 Chalkogenatomen, ausgewählt unter Sauerstoff und Schwefel, und/oder eine Carbonyl- oder Thiocarbonylgruppe aufweisen können;

30

Ar Phenyl oder Pyridyl, die jeweils 1, 2, 3 oder 4 Substituenten aufweisen können, wobei zwei an benachbarte Kohlenstoffatome gebundene Substituenten mit diesen Atomen auch einen einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten oder
35 ungesättigten Carbocyclus oder einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Heterocyclus bilden können, der 1, 2 oder 3 Heteroatome, ausgewählt unter O, N und S aufweist und der seinerseits substituiert oder unsubstituiert sein kann;

40

dadurch gekennzeichnet, dass man ein Arylhalogenid der allgemeinen Formel II

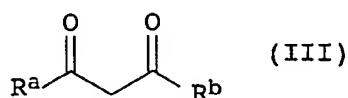


45

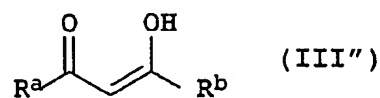
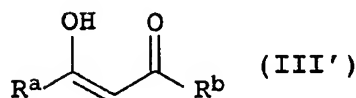
39

worin Hal für ein Halogenatom, ausgewählt unter Chlor, Brom oder Iod, steht,

mit einem 1,3-Diketon der allgemeinen Formel III oder seinen Tautomeren III' oder III"



10



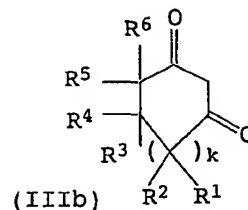
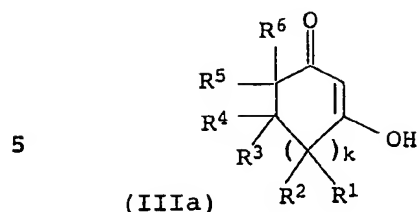
15

in einer Kohlenmonoxid-Atmosphäre in Gegenwart einer Base und eines Katalysators, der wenigstens ein Übergangsmetall der Gruppe VIII des Periodensystems enthält, umgesetzt.

- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator als Übergangsmetall Palladium umfasst.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator zusätzlich ein tertiäres Phosphin umfasst.
- 25 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das tertiäre Phosphin ein Triarylphosphin ist.
- 30 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Base ausgewählt ist unter sekundären und tertiären Aminen.
- 35 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 250°C durchführt.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das 1,3-Diketon der allgemeinen Formel III bzw. seine Tautomer III' und III" den allgemeinen Formeln IIIa oder IIIb gehorchen:
- 40

45

40



10 worin k für 0, 1 oder 2 steht, die Variablen R¹ bis R⁶ folgende Bedeutung haben:

R¹, R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl;

15 R², R⁴, R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Alkoxy;

20 R³ Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, Di-(C₁-C₆-alkoxy)-methyl, (C₁-C₆-Alkoxy)-(C₁-C₆-alkylthio)-methyl, Di-(C₁-C₆-alkylthio)methyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl, C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy-carbonyl;

25 1,3-Dioxolan-2-yl, 1,3-Dioxan-2-yl, 1,3-Oxathiolan-2-yl, 1,3-Oxathian-2-yl, 1,3-Dithiolan-2-yl oder 1,3-Dithian-2-yl, wobei die sechs letztgenannten Reste durch einen bis drei C₁-C₄-Alkylreste substituiert sein können; oder

30

35 R² und R⁴ oder R⁴ und R⁶ bilden gemeinsam eine π -Bindung oder eine C₁-C₅-Alkandiylkette, die eine π -Bindung aufweisen und /oder einen, zwei oder drei Reste aus folgender Gruppe tragen kann: Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl; oder

40 R⁵ und R⁶ bilden gemeinsam eine C₁-C₅-Alkandiylkette, die eine π -Bindung aufweisen und /oder einen, zwei oder drei Reste aus folgender Gruppe tragen kann: Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl; oder

45

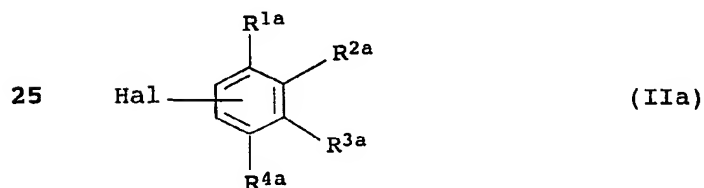
41

5 R^2 und R^6 bilden gemeinsam eine C_1 - C_4 -Alkandiyolkette, die eine π -Bindung aufweisen und /oder einen, zwei oder drei Reste aus folgender Gruppe tragen kann: Halogen, Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl; oder

10 R^3 und R^4 bilden gemeinsam eine Kette der Formel
 $-O-(CH_2)_p-O-$, $-O-(CH_2)_p-S-$, $-S-(CH_2)_p-S-$, $-O-(CH_2)_q-$
 oder $-S-(CH_2)_q-$, worin p für 2, 3, 4 oder 5 und q für 2, 3, 4, 5 oder 6 stehen, und die durch einen, zwei oder drei Reste aus folgender Gruppe substituiert sein kann: Halogen, Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl; oder

15 R^3 und R^4 bilden gemeinsam mit dem Kohlenstoff, an dem sie gebunden sind, eine Carbonyl- oder Thiocarbonylgruppe.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, das das Arylhalogenid der allgemeinen Formel
 20 II durch die allgemeine Formel IIa repräsentiert wird:



30 worin

R^{1a} und R^{4a} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, insbesondere Fluor oder Chlor, Cyano, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, C_1 - C_6 -Alkylthio, C_1 - C_6 -Halogenalkylthio, Hydroxy- C_1 - C_6 -alkyl, C_1 - C_6 -Alkylsulfonyl, C_1 - C_6 -Halogenalkylsulfonyl, C_1 - C_6 -Alkoxy- C_1 - C_6 -alkyl, C_1 - C_6 -Alkylthio- C_1 - C_6 -alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkylthio- C_1 - C_6 -alkyl, C_1 - C_6 -Alkylsulfonyl- C_1 - C_6 -alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkylsulfonyl- C_1 - C_6 -alkyl, C_1 - C_6 -Alkylamino- C_1 - C_6 -alkyl, oder Di-(C_1 - C_6 -alkyl)amino- C_1 - C_6 -alkyl stehen und

45 R^{2a} und R^{3a} einen 5- oder 6-gliedrigen, gesättigten oder ungesättigten Heterocyclus bilden, der 1, 2 oder 3 Heteroatome, ausgewählt unter N, S und O aufweisen kann, wobei

42

Schwefelatome im Heterocyclus auch als Sulfoxid oder Sulfon vorliegen können,

5 Stickstoffatome und Kohlenstoffatome im Heterocyclus ein Wasserstoffatom oder einen Substituenten aufweisen, der ausgewählt ist unter Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Amino, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Aminoalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyloxy, C₁-C₆-Alkyl-
10 xycarbonyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylcarbo-
nyl-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Hydroxyalkoxy, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkoxy, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cyclo-
alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio, C₁-C₆-Hydroxyalkylthio, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkylthio,
15 Phenyl, Phenyl-C₁-C₆-alkyl, Phenylcarbonyl, Phenylcarbo-
nyloxy, Phenoxycarbonyl, 5-, 6- oder 7-gliedriges Hetero-
cyclyl, Phenoxy, Phenylamino, Diphenylamino, Heterocy-
cyl-C₁-C₆-alkyl, Heterocycliloxy, Heterocyclylcarbonyl,
20 Heterocycliloxy, Heterocyclylcarbonyloxy, wobei
die Phenyl- und Heterocyclylgruppen der 14 letztgenannten
Reste ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert
und/oder einen, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt
unter Nitro, Cyano, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenal-
25 kyl, C₁-C₄-Alkoxy und C₁-C₄-Halogenalkoxy, tragen können,
C₁-C₆-Alkylamino, Di-C₁-C₆-alkylamino, C₃-C₆-Cycloalkyla-
mino, wobei die Alkyl- und Cycloalkylgruppen der drei
letztgenannten Reste teilweise oder vollständig haloge-
niert und/oder ein bis drei Substituenten, ausgewählt un-
30 ter C₁-C₄-Alkoxy oder Hydroxy tragen können,

Kohlenstoffringlieder auch als Carbonylfunktion, Thiocar-
bonylfunktion, Oxim- oder Oximetherfunktion vorliegen
können; oder

35 R^{1a} und R^{2a} oder R^{3a} und R^{4a} einen 5- oder 6-gliedrigen, ge-
sättigten oder ungesättigten Heterocyclus bilden, der 1,
2 oder 3 Heteroatome, ausgewählt unter N, S und O aufwei-
sen kann, wobei die Ringatome des Heterocyclus in der
oben beschriebenen Weise substituiert sein können; und

40 die verbleibenden Reste R^{1a}, R^{2a}, R^{3a} und R^{4a} unabhängig
voneinander die für R^{1a} genannten Bedeutungen aufweisen,
oder

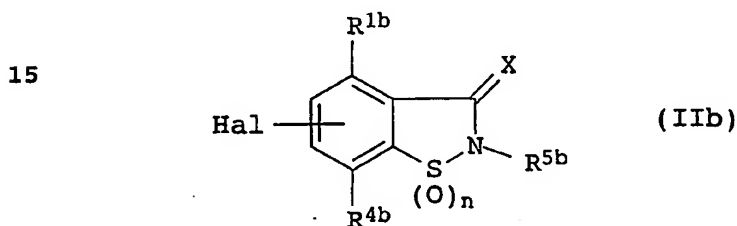
45

43

R^{2a} für Wasserstoff oder 5-, 6- oder 7-gliedriges Heterocyclyl steht, das 1, 2 oder 3 Heteroatome, ausgewählt unter N, S und O aufweist, wobei die Ringatome des Heterocyclus in der oben beschriebenen Weise substituiert sein können;
und

R^{1a}, R^{3a} und R^{4a} unabhängig voneinander die zuvor für R^{1a} genannten Bedeutungen aufweisen.

- 10 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Arylhalogenid II durch die allgemeine Formel IIb repräsentiert wird:



worin Hal die zuvor genannten Bedeutungen und R^{1b} die zuvor für R^{1a} und R^{4b} die zuvor für R^{4a} genannten Bedeutungen aufweisen,

25

R^{5b} für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₆-Hydroxyalkoxy, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkoxy, C₃-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, Phenyl-C₁-C₆-alkyl steht, wobei Phenyl in den zwei letztgenannten Gruppen einen, zwei oder drei Substituenten, ausgewählt unter Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy und C₁-C₄-Halogenalkoxy, tragen kann,

35

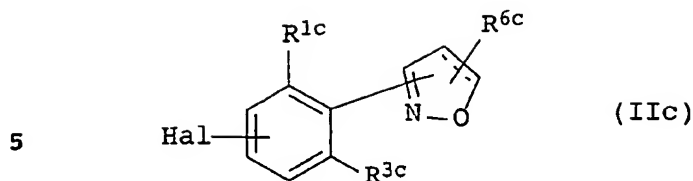
n für 0, 1 oder 2 steht und

X Sauerstoff oder Schwefel bedeutet.

- 40 10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Arylhalogenid II durch die allgemeine Formel IIc repräsentiert wird:

45

44



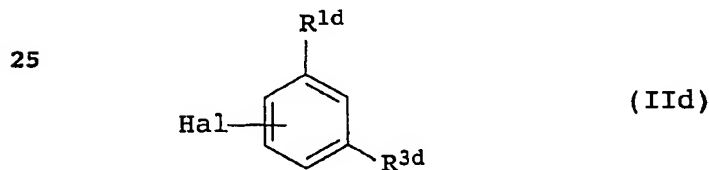
10 worin Hal die zuvor genannten Bedeutungen aufweist und R^{1c} die für R^{1a} genannten Bedeutungen hat,

R^{3c} für Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Halogenalkoxy steht,

15 eine Doppelbindung oder eine Einfachbindung bedeutet und

R^{6c} für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht.

20 11. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Arylhalogenid II durch die allgemeine Formel IIId repräsentiert wird:

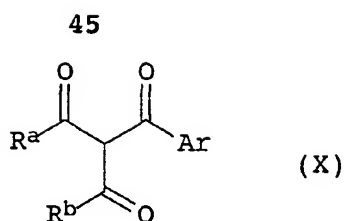


30 worin Hal die zuvor genannten Bedeutungen und R^{1d} die für R^{1a} genannten Bedeutungen hat und

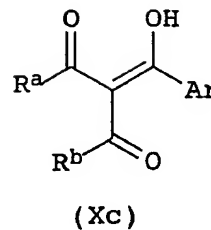
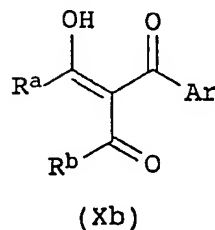
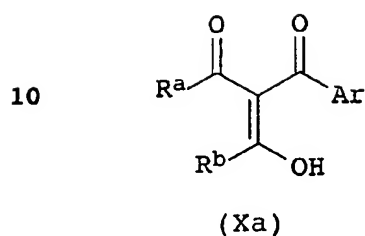
35 R^{3d} für Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Halogenalkoxy steht.

40 12. Verfahren zur Herstellung von 2-Aroyl-substituierten 1,3-Diketonen der Formel X oder ihren Tautomeren Xa, Xb oder Xc

45



5



15

worin R^a , R^b , und Ar die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, umfassend die folgenden Reaktionsschritte:

1. Umsetzung eines 1,3-Diketons der in Anspruch 1 definierten allgemeinen Formel III oder seiner Tautomere III' oder III'' mit einem Arylhalogenid Ar-Hal, worin Hal für Chlor, Brom oder Iod steht, in einer Kohlenmonoxid-Atmosphäre in Gegenwart einer Base und eines Übergangsmetallkatalysators, der wenigstens ein Übergangsmetall der Gruppe VIII des Periodensystems enthält, zu einem β -Ketoenolester der in Anspruch 1 definierten allgemeinen Formel Ia oder Ib, und
2. Umlagerung der Verbindung Ia oder Ib zu einer Verbindung X oder Xa, Xb und/oder Xc, durch Behandlung von Ia und/oder Ib mit einer Base und einer katalytisch aktiven Menge wenigstens einer Cyanid-Verbindung.

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PC 17 EP 01/09672

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C67/36 C07C69/76 C07D275/06 C07D261/04 C07C45/67

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	I. SHIMOYAMA: "Synthesis of enol esters and enol lactones via palladium-catalyzed carbonylation of aryl and alkenyl halides" TETRAHEDRON LETTERS, vol. 31, no. 20, 1990, pages 2841-2844, XP002185685 OXFORD GB	1-8,11
Y	page 2843	12
Y	I. F. MONTES: "The cyanide catalyzed isomerization of enol esters derived from cyclic 1,3-diketones" TETRAHEDRON LETTERS, vol. 37, no. 7, 1996, pages 1007-1010, XP002185686 OXFORD GB Seite 1008, Zeilen 2-8 von unten; Schema 3	12



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the International filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 December 2001

Date of mailing of the international search report

16/01/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. 5316 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wright, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PC 1/EP 01/09672

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 05182 A (BASF) 22 February 1996 (1996-02-22) cited in the application page 17, line 30 -page 20, line 1	1,9,12
A	US 6 004 903 A (W. VON DEYN) 21 December 1999 (1999-12-21) Spalte 3; Spalte 15, Zeilen 4-57 -----	1,10,12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/09672

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9605182	A	22-02-1996	DE 4427995 A1	15-02-1996
			AT 171700 T	15-10-1998
			AU 3166595 A	07-03-1996
			BR 9508552 A	21-10-1997
			CA 2197122 A1	22-02-1996
			CN 1157612 A ,B	20-08-1997
			DE 59503805 D1	05-11-1998
			WO 9605182 A2	22-02-1996
			EP 0775123 A2	28-05-1997
			ES 2123277 T3	01-01-1999
			HU 77181 A2	02-03-1998
			JP 10504031 T	14-04-1998
			US 5744425 A	28-04-1998
US 6004903	A	21-12-1999	AT 185139 T	15-10-1999
			AU 703623 B2	25-03-1999
			AU 4875396 A	11-09-1996
			BR 9607420 A	23-06-1998
			CA 2213124 A1	29-08-1996
			CZ 9702672 A3	13-05-1998
			DE 59603223 D1	04-11-1999
			DK 811005 T3	03-01-2000
			EE 9700191 A	16-02-1998
			WO 9626200 A1	29-08-1996
			EP 0811005 A1	10-12-1997
			ES 2138323 T3	01-01-2000
			HU 9901256 A2	28-07-1999
			JP 11501010 T	26-01-1999
			NZ 302651 A	28-01-1999
			PL 321891 A1	22-12-1997
			US 6153759 A	28-11-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC 1/EP 01/09672

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C67/36 C07C69/76 C07D275/06 C07D261/04 C07C45/67

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	I. SHIMOYAMA: "Synthesis of enol esters and enol lactones via palladium-catalyzed carbonylation of aryl and alkenyl halides" TETRAHEDRON LETTERS, Bd. 31, Nr. 20, 1990, Seiten 2841-2844, XP002185685 OXFORD GB	1-8, 11
Y	Seite 2843	12
Y	I. F. MONTES: "The cyanide catalyzed isomerization of enol esters derived from cyclic 1,3-diketones" TETRAHEDRON LETTERS, Bd. 37, Nr. 7, 1996, Seiten 1007-1010, XP002185686 OXFORD GB	12
	Seite 1008, Zeilen 2-8 von unten; Schema 3	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Dezember 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16/01/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340 3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Wright, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC 1/EP 01/09672

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 96 05182 A (BASF) 22. Februar 1996 (1996-02-22) in der Anmeldung erwähnt Seite 17, Zeile 30 -Seite 20, Zeile 1 -----	1,9,12
A	US 6 004 903 A (W. VON DEYN) 21. Dezember 1999 (1999-12-21) Spalte 3; Spalte 15, Zeilen 4-57 -----	1,10,12

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlich. die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/09672

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9605182 A	22-02-1996	DE 4427995 A1	15-02-1996
		AT 171700 T	15-10-1998
		AU 3166595 A	07-03-1996
		BR 9508552 A	21-10-1997
		CA 2197122 A1	22-02-1996
		CN 1157612 A ,B	20-08-1997
		DE 59503805 D1	05-11-1998
		WO 9605182 A2	22-02-1996
		EP 0775123 A2	28-05-1997
		ES 2123277 T3	01-01-1999
		HU 77181 A2	02-03-1998
		JP 10504031 T	14-04-1998
		US 5744425 A	28-04-1998
US 6004903 A	21-12-1999	AT 185139 T	15-10-1999
		AU 703623 B2	25-03-1999
		AU 4875396 A	11-09-1996
		BR 9607420 A	23-06-1998
		CA 2213124 A1	29-08-1996
		CZ 9702672 A3	13-05-1998
		DE 59603223 D1	04-11-1999
		DK 811005 T3	03-01-2000
		EE 9700191 A	16-02-1998
		WO 9626200 A1	29-08-1996
		EP 0811005 A1	10-12-1997
		ES 2138323 T3	01-01-2000
		HU 9901256 A2	28-07-1999
		JP 11501010 T	26-01-1999
		NZ 302651 A	28-01-1999
		PL 321891 A1	22-12-1997
		US 6153759 A	28-11-2000